

Université de Nancy — Faculté des Sciences

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

le titre d'Ingénieur-Docteur

PAR

ALFRED BARON

INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. R.

1^{re} THÈSE : Contribution à l'étude de l'halogénéation de la laine et Halogénéation de ses produits d'hydrolyse.

2^e THÈSE : Étude de l'eau de chlore et de ses propriétés oxydantes.

Soutenues le 7 mars 1935 devant la Commission d'examen.

Président	M. TRAVERS
Examineurs	{ M. COURTOT
	{ M. VAVON

IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT

NANCY-PARIS-STRASBOURG

1935

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

POUR OBTENIR

le titre d'Ingénieur-Docteur

PAR

ALFRED BARON

INGÉNIEUR-CHIMISTE I. G. R.

1^{re} THÈSE : Contribution à l'étude de l'halogénéation de la laine et Halogénéation de ses produits d'hydrolyse.

2^e THÈSE : Étude de l'eau de chlore et de ses propriétés oxydantes.

Soutenues le 7 mars 1935 devant la Commission d'examen.

Président	M. TRAVERS
Examineurs	{ M. COURTOT
	{ M. VAVON

IMPRIMERIE BERGER-LEVRAULT

NANCY-PARIS-STRASBOURG

1935

UNIVERSITÉ DE NANCY — FACULTÉ DES SCIENCES

DOYEN : M. CORNUBERT.

ASSESSEUR : M. GAIN.

DOYENS HONORAIRES : MM. PETIT, LEAU.

PROFESSEURS HONORAIRES : MM. CARTAN, BLAISE,
THOULET, GUYOT, GUNTZ, GRIGNARD, DARMOIS E.,
GUTTON, PETIT, CROZE.

MAÎTRES DE CONFÉRENCES HONORAIRES : MM. FERÉE,
DELATOUR, RICHARD.

PROFESSEURS :

MM.	
CUÉNOT	Zoologie.
MAUDUIT	Électrotechnique.
GAIN.	Botanique.
HUSSON	Mécanique rationnelle.
TRAVERS	Chimie industrielle.
VAVON.	Chimie organique.
BOURION	Chimie physique et Électrochimie.
LEAU	Calcul différentiel et intégral.
FALLOT	Géologie.
CORNUBERT.	Chimie.
LONGCHAMBON	Minéralogie.
COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
MENTRÉ.	Mécanique appliquée.
BOUIN.	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN.	Physique.
JOLY.	Géologie de Lorraine.
CHEVALIER	Physique.
LAFFITTE	Chimie minérale.

MAÎTRES DE CONFÉRENCES :

MM. RAYBAUD.	Botanique.
DELSARTE	Mathématiques appliquées.
POIROT.	Physique.
LAPORTE.	Physique.

CHARGÉ DE COURS :

M. DUBREUIL Analyse supérieure.

SECRÉTAIRE : M. BERTRAND.



A mes PARENTS

A Ceux qui me sont chers.

A Monsieur le Professeur COURTOT.

Hommage respectueux et reconnaissant.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude
de
L'HALOGÉNATION DE LA LAINE
et Halogénéation de ses produits d'hydrolyse

INTRODUCTION

Malgré les possibilités de la laine de donner naturellement des tissus d'un brillant remarquable, bien des expérimentateurs se sont attachés à l'élaboration de procédés susceptibles de faciliter ou de développer cette qualité naturelle de la fibre.

D'après KNETCH, c'est MERCER qui, le premier, eut l'idée de faire agir du chlore sur la laine. Par la suite, de nombreux travaux furent publiés, s'attachant presque tous aux nouvelles propriétés de la fibre envisagées du point de vue pratique.

KNETCH étudia le processus chimique des réactions produites, mais ne poursuivit pas ses recherches.

Devant la complexité du problème, devant l'irrégularité des résultats constatés dans la pratique de ces traitements, il nous a semblé intéressant d'étudier cette question du point de vue purement scientifique, en négligeant volontairement tout ce qui a été le but de nombreux travaux effectués depuis quarante ans (brillant, irrétrécissabilité, modification de l'affinité pour les matières colorantes, toucher craquant, diminution de l'élasticité de la fibre, etc...).

En outre, nous avons étudié parallèlement les changements produits sous l'action des trois halogènes (chlore, brome, iode) ainsi que des hypoacides et

hyposels dérivés et des oxydants (eau oxygénée et ozone) et nous avons été ainsi conduits, par des traitements très poussés, à mettre en lumière des produits qui n'avaient pas été signalés comme susceptibles de formation par action du chlore sur la laine.

L'exposé de ce travail se partage en deux parties :

La première rappelle les propriétés de la laine, les données numériques, les indications générales dont il sera fait appel par la suite. Elle résume nos connaissances actuelles sur l'action des halogènes, des acides et des sels hypohalogénés, de l'eau oxygénée et de l'ozone.

La seconde qui est réservée à l'expérimentation est divisée en cinq chapitres :

Le premier est consacré aux généralités du travail.

Le second a trait à l'action des trois halogènes agissant à des concentrations différentes. Les comparaisons qui peuvent être faites entre ces traitements et nos observations sur la fixation du chlore, rôle du soufre, solubilisation, y sont mentionnées.

Le troisième est celui des traitements effectués à fond. Il montre mieux que le précédent l'action décroissante du chlore à l'iode, sur la laine.

Dans le quatrième, après avoir caractérisé dans les lyses de chlorage différents produits non signalés jusqu'alors dans celles-ci, nous avons étudié l'action du chlore sur les produits donnés comme constituants de la laine, et ceci dans les mêmes conditions que les expériences précédentes. En nous basant sur les résultats de notre expérimentation, quelques idées sur le chimisme du chlorage ont été émises.

Le cinquième chapitre complète les expériences précédemment exposées, par le dosage des acides organiques mis en liberté, par l'examen en lumière de Wood de tous les produits dont l'étude a été effectuée, et par une interprétation d'effets techniques.

Un résumé des principales observations faites et des conclusions que nous en tirons termine cet exposé.

Au souvenir des efforts fournis pour la réalisation de cette modeste contribution, nous adressons un remerciement ému aux trois maîtres qui ont orienté nos études. C'est d'abord M. le professeur PANCIER, directeur de l'École de Médecine et de Pharmacie d'Amiens, qui sut si bien dans ses cours de P. C. N. satisfaire nos premiers appétits de chimie, puis M. CAILLE, directeur de l'Institut chimique de Rouen, qui fut toujours pour nous un maître érudit et bienveillant et, enfin, M. le professeur COURTOT qui sut tant de fois nous accorder avec le conseil qui dénote d'un esprit hautement critique, la bonne parole qui vous pousse à persévérer. Qu'ils trouvent ici l'assurance que si leurs élèves possèdent fréquemment les défauts inhérents à la jeunesse, ils n'en sont pas moins profondément reconnaissants envers ceux qui eurent la délicate mission de les former.

ABRÉVIATIONS BIBLIOGRAPHIQUES

ABRÉVIATION	TITRE
<i>A.</i>	Annalen der Chemie.
<i>Ann. Physik.</i>	Annalen der Physik.
<i>Analyst</i>	The Analyst Cambridge.
<i>Am.</i>	American chemical Journal.
<i>Am. Dyest. Reporter.</i>	American Dyestuff Reporter.
<i>B.</i>	Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft.
<i>Boll. uff. R. Staz. Sperim. Seta.</i>	Bolletino ufficiale Regia Stazione Sperimentale Seta.
<i>Biochem. Journ.</i>	Biochemical Journal.
<i>Biochem. Z.</i>	Biochemische Zeitung.
<i>Bull. de Mulh.</i>	Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse.
<i>Bull. Soc. Chim.</i>	Bulletin de la Société chimique de France.
<i>C.</i>	Chemisches Zentralblatt.
<i>Chem. Soc.</i>	Chemical Society.
<i>Chim. Ind.</i>	Chimie et Industrie.
<i>C. R.</i>	Comptes Rendus de l'Académie des Sciences.
<i>Chem. Zeit.</i>	Chemiker Zeitung.
<i>Dyer and Cal. Printer.</i>	Dyer, Calico Printer, Bleacher, Finisher (London).
<i>Färber Zeit.</i>	Färber Zeitung.
<i>H.</i>	(Hoppe-Seyler's) Zeitschrift für physiologische Chemie.
<i>Journ. Am. Soc.</i>	Journal of American chemical Society.
<i>J. Biol. chem.</i>	Journal of Biological chemistry.
<i>J. Soc. Chem. Ind.</i>	Journal of the Society of chemical Industry.
<i>J. Soc. Dyers and Col.</i>	Journal of the Society of Dyers and Colourists (Bradford).

<i>Journ. Phys. Chem.</i>	Journal of Physical Chemistry.
<i>Journ. Text. Inst.</i>	Journal of the Textile Institute (Manchester).
<i>Monatsh.</i>	Monatshefte für chemie.
<i>Mell. Text.</i>	Melliand Textilberichte.
<i>Nature.</i>	Nature (London).
<i>Proc. Roy. Soc.</i>	Proceedings of the Royal Society (London).
<i>R.</i>	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
<i>R. G. M. C.</i>	Revue générale des Matières Colo- rantes.
<i>Text. colorist.</i>	Textile Colorist (New-York).
<i>Text. Recorder (the)</i>	Textile Recorder (Manchester).
<i>T. I. B. A.</i>	Teinture, Impression, Blanchiment Apprêts.
<i>Trans. Farad. Soc.</i>	Transactions of the Faraday So- ciety.
<i>Zeit. f. ang. chem.</i>	Zeitschrift für angewandte chemie.
<i>Zeit. f. Farben u. Textilind.</i>	Zeitschrift für Farben von Textilin- dustrie.
<i>Zeit. f. Phys. chem.</i>	Zeitschrift für physikalische chemie.
<i>Zeit. f. Physiol. chem.</i>	Zeitschrift für Physiologische Che- mie.
<i>Zeit. f. chem.</i>	Zeitschrift für Chemie.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DE LA LAINE

Dire que la laine est constituée en majeure partie de polypeptides, que ces longues chaînes vraisemblablement reliées entre elles par des radicaux de cystine, ne sont que des agrégats de corps amphotères, permet d'entrevoir la complexité du problème de son étude par l'infinie variété des réactions possibles. L'étude de la kératine, qui est le principal constituant de la laine, de la corne et des poils, est intimement liée à celle des matières albuminoïdes en général et en particulier à celle d'un produit assez voisin, la fibroïne, qu'on obtient par purification de la soie. Suivant la nomenclature actuelle, les expressions d'albumines puis de protéines ont été remplacées par le terme général de protéides. L'hydrolyse des protéides donne des amino-acides en passant par la forme plus condensée des peptides et les trois familles de corps : protéides, peptides et amino-acides, forment ensemble le groupe des protides. Nous dirons donc que la kératine est le protéide de la laine et des poils. Les grandes fonctions de la chimie organique y sont représentées. Déjà, en 1862, BERTHELOT avait déterminé dans les matières albuminoïdes la fonction amide. Les fonctions acide, amine primaire, toutes deux salifiables, le noyau benzénique avec une fonction phénolique, le noyau du pyrrol furent découverts par SCHÜTZEN-

BERGER (1), qui identifia dans les produits d'hydrolyse de la laine : l'ammoniaque, l'anhydride carbonique, les acides oxalique et acétique, la leucine caproïque, les acides aminobutyrique et aminocaproïque, les leucéines butyrique et valérique, la tyrosine et le pyrrol. La fonction alcool fut découverte plus tard par Léo VIGNON (2) qui mit en évidence la présence de sérine dans la fibroïne. FISCHER et SKITA (3), étudiant la séparation des acides diaminés dans les hydrolysats de fibroïne, par la méthode de KOSSEL (4), recueillirent de l'arginine et de l'acide pyrrolidine carbonique. On rencontre aussi dans la kératine, le noyau du tryptophane ainsi que du soufre, dont CHEVREUL montra pour la première fois la facile élimination sous l'action des alcalis dilués, ce qui permet d'y entrevoir les fonctions mercaptan, sulfure ou disulfure. Les atomes de carbone asymétrique y sont nombreux et Léo VIGNON, après avoir constaté l'action intense de la fibroïne sur le plan de polarisation en détermina le pouvoir rotatoire spécifique en solution chlorhydrique.

Tous ces corps, liés entre eux par des condensations, permettent des dédoublements hydrolytiques, des passages de la forme cétonique à la forme énolique, des transpositions de WALDEN. Il est possible d'y envisager les réactions classiques de ces fonctions : action de l'acide nitreux sur les groupements NH^2 , oxydations, substitutions dans les fonctions grasses et dans les noyaux, formation de bases de SCHIFF, formation de sulfones et d'acides sulfoniques, etc.

A ces grands problèmes de la chimie organique, viennent s'ajouter ceux plus récents de la physico-chimie : structure colloïdale, turgescence (5), dispersion. C'est pourquoi,

(1) SCHÜTZENBERGER, *C. R.* (1878), 86, p. 767.

(2) Léo VIGNON, *C. R.* (1892), p. 614.

(3) FISCHER et SKITA, *Zeit. f. phys. Chem.* (1903), 39, p. 157.

(4) KOSSEL, *Zeit. f. phys. Chem.* (1898), 25, p. 176 et 26, p. 588.

(5) Voir JUSTIN-MUELLER, *La Turgométrie*. Paris, 1917.

dans une étude comme celle-ci, où il est impossible de relater toutes les propriétés de la laine, nous nous sommes attachés à relever, à côté des plus essentielles, celles qui, par leur nouveauté, ne se rencontrent pas dans les traités classiques et celles qui présentent un intérêt pour notre travail.

Du point de vue histologique, la laine est une production épidermique à croissance continue, se caractérisant par l'absence de canal médulaire. De ce fait, la substance corticale forme la presque totalité de la fibre. Les variations dans la finesse de la fibre n'affectent pas les dimensions des cellules constituant qui varient de 70 à 100 microns de long sur 5 à 8 microns de large. La partie extérieure de la fibre, ou cuticule, est constituée d'écailles imbriquées, dont les dimensions varient avec la grosseur de la fibre, mais sont en général de 15 à 20 microns pour la largeur et de 7 à 8 microns pour la hauteur. D'après VON ALLWORDEN (1), entre la cuticule et la substance corticale se place une gaine d'une matière un peu spéciale qu'il a nommée élasticum. On distinguera donc, dans la fibre de laine : les écailles épithéliales qui constituent l'enveloppe extérieure de la fibre, l'élasticum représenté par une mince couche située immédiatement sous l'épithélium, et le cortex qui englobe tout ce qui n'est pas épithélium ou élasticum. Le diamètre de la fibre de laine varie suivant les races du mouton et la provenance sur l'animal, et s'échelonne de 15 à 43 microns. La longueur est essentiellement variable et décroît avec le diamètre. De ce fait, les laines fines sont les plus courtes. La longueur des laines croisées varie de 100 à 150 millimètres, mais certaines laines communes peuvent atteindre et même dépasser 250 millimètres.

(1) VON ALLWORDEN, *Zeit. f. ang. Chem.* (1916), 29, 1, 77-78.

VON NATHUSIUS, en 1866, reconnut pour la première fois que la section de la laine est, non circulaire, mais elliptique. Depuis, des mesures nombreuses ont été effectuées et on admet généralement (1) que le rapport entre le plus grand et le plus petit axe varie entre 1,16 et 1,20. La technique de mensuration, par examens microscopiques, est présentée en détail par le professeur DECHAMBRE (2). Certains appareils mécaniques qui ont été proposés pour cette mesure sont décrits par BARKER (3).

D'après le professeur KRAIS (4), la plus fine laine connue serait celle des agneaux de Bassora (Turquie d'Asie).

DRUMMONT et BARKER (5) signalent que des expériences ont été tentées pour rechercher la présence d'ergostérine dans le suint de la laine, par formation de vitamines D, sous l'action des rayons ultra-violets, mais que les résultats ont été négatifs.

Du point de vue physico-chimique, la laine est constituée par des micelles de forme lamellaire. Rappelons à ce sujet que c'est LOEB (6) qui, vers 1920, découvrit le caractère cristalloïde de protéïdes comme la gélatine.

SPEAKMAN (7) (8) a déterminé les dimensions intermicellaires et les a trouvées variant de 6 Å pour la laine sèche jusqu'à 41 Å pour la laine turgescente. L'épaisseur moyenne des micelles serait de 200 Å environ et leur longueur, de l'ordre de 10 fois l'épaisseur.

ATSBURY et WOODS (9) admettent que les micelles sont

(1) C. R. de la 6^e Conf. Int. de la laine, 1930.

(2) DECHAMBRE, *Revue de Zootechnie*, juin 1927; *Société nationale d'encouragement à l'agriculture*, décembre 1929; *Nord Textile*, 4 janvier 1930, p. 37.

(3) BARKER, *Wool Quality*. Londres, 1931.

(4) KRAIS, *R. G. M. C.*, septembre 1929, p. 382.

(5) DRUMMONT ET BARKER, *R. G. M. C.*, juin 1930, p. 245.

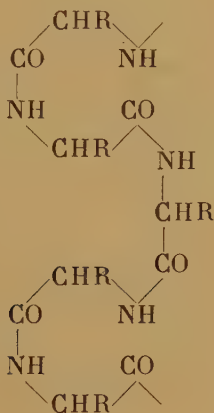
(6) LOEB (trad. H. MOUTON), *Les Protéïnes*. Paris, 1924.

(7) SPEAKMAN, *Journ. Text. Inst.* (1931), p. A. 466.

(8) SPEAKMAN, *Dyer and Cal. Printer* (1933), n° 1.

(9) ATSBURY et WOODS, *Nature* (1930), 126, 913; (1931) 127, 663.

elles-mêmes composées de longues chaînes de peptides pliées dans une série de pseudo-hexagones. D'après SPEAKMAN, l'élasticité plus grande de la laine à l'état humide qu'à l'état sec, serait due à la plus grande facilité des chaînes peptides à se dérouler. Toujours d'après ATSBURY (1), dans la kératine, la variété B ne différerait de la variété A que par la forme déroulée des pseudo-hexagones.



Propriétés physiques.

La densité fut déterminée en présence de différents liquides : eau, alcool méthylique, benzène, etc..., et trouvée comprise entre 1,3 et 1,4 (2).

Le point isoélectrique de la laine, défini suivant les conceptions de MICHAËLIS (3) (valeur de la concentration en ions H lorsque les particules soumises à un champ électrophorétique restent immobiles), a été trouvé par SPEAKMAN (4) voisin de 4,8. D'après MEUNIER et REY (5), déter-

(1) ATSBURY, *Fundamentals of Fibre structure*. Londres, 1933.

(2) *Wool Quality*, p. 118.

(3) L. MICHAËLIS, *Die Wassertoffionen Konzentration*. Berlin, 1914, p. 54.

(4) SPEAKMAN, *Nature*, mai 1931.

(5) MEUNIER et REY, *C. R.*, 10 janvier 1927. 184. p. 285.

miné par la méthode de gonflement, il serait aux environs de 3,6/3,8. D'après ces auteurs, le chlorage déplacerait le minimum de gonflement de la laine vers $\text{pH} = 5$.

Une vérification du point isoélectrique par les différentes méthodes proposées : recherche de l'équilibre ionique de la laine avec des solutions-tampon de pH différents, mesure de la vitesse de précipitation des particules de laine dans des solutions de pH variables, électrophorèse, par la méthode de DUMANSKI (1), a été effectuée par M. DÉRIBÉRE (2) qui adopte comme valeur 4,6 à 4,8, ce qui englobe les chiffres donnés par PAULI et VALKA (3) d'une part, ceux de HARRIS et SPEAKMAN, d'autre part, ainsi que la valeur adoptée pour la gélatine : 4,7. Il semble bien que la question de la valeur du point isoélectrique de la laine soit loin d'être tranchée; HARRIS (4), dans une nouvelle étude et par une méthode différente, ayant trouvé comme valeur 3,4.

L'examen de la laine en lumière polarisée fut très étudié par TANZER (5). SCHMIDT, en 1924, avait déjà montré la double réfraction micellaire et fibrillaire, mais TANZER fit remarquer que le retard entre les deux rayons polarisés transmis est un moyen de mesure de l'épaisseur de la fibre. Si le degré de biréfringence est connu, l'épaisseur peut être mesurée. SCHMIDT, TANZER et PRESTON ont utilisé la méthode d'immersion dans un milieu d'indice de réfraction égal à la laine, pour la détermination de sa structure en lumière polarisée.

Le poids moléculaire de la kératine est inconnu. D'après HOLLEMAN, la grande majorité des matières albuminoïdes

(1) DUMANSKI, *Kolloid Zeitschrift*, 24 janvier 1934.

(2) M. DÉRIBÉRE, *Tiba*, juin 1934, p. 439.

(3) PAULI et VALKA, *Electrochemie der Kolloid* (1929), p. 443.

(4) HARRIS, *Am. Dyest. Reporter* (1933), janvier, p. 81-85.

(5) TANZER, *Untersuchung von Wolle in Polarisiereten Licht. Zeit. Züchtungskunde* (1927), 2, p. 313-323.

ont un poids moléculaire voisin de 10.000. SVEDBERG (1), par contre, classe celui des protéines solubles en deux séries :

1° 34.500 et ses multiples 1, 2, 3, 4, 6.

2° De l'ordre du million.

En fait, s'il est impossible de donner un chiffre exact comme poids moléculaire de la kératine, les résultats de SVEDBERG indiquent nettement une organisation définie de la micelle protéidique.

Examinée en lumière de Wood, la laine présente une fluorescence violette. Cette fluorescence disparaît progressivement sous l'action des rayons U. V. (MEUNIER et REY). La résistance spécifique de la laine est inférieure à 1×10^8 ohms, si elle a une teneur moyenne en soufre, mais elle augmente considérablement pour un faible accroissement de cette teneur.

Propriétés chimiques.

Composition centésimale de la laine.

C'est à UHR qu'on attribue la plus ancienne analyse connue de laine.

Les valeurs données par UHR sont les suivantes :

Carbone	53,07
Hydrogène	2,80
Oxygène	31,02
Azote	12,03
TOTAL	98,92

Plus tard, SCHEERER donna d'autres résultats.

De nos jours, les résultats moyens de nombreuses opé-

(1) SVEDBERG, *Trans. Farad. Soc.* (1930), 26 part 12, 740-744 et *Nature* (1931), 127, 438.

rations font apparaître pour la kératine une composition voisine de celle de la laine et donnée par le tableau suivant :

	LAINES	KÉRATINE
Carbone	49,25	49,78
Hydrogène.	7,57	6,64
Oxygène.	26,66	22,90
Azote.	15,86	16,43
Soufre	3,66	4,25

La teneur en soufre est essentiellement variable. RIMINGTON (1) donne comme limites 3,34 à 4,08, tandis que HILL (2) la situe entre 3 et 3,9 %.

Les idées modernes sur la chimie de la laine reposent sur les travaux de FISCHER et ABDERHALDEN sur les polypeptides, mais déjà, après 1870, l'étude méthodique de ses produits de réaction avait été effectuée.

CHAMPION (3), en 1871, étudiant *l'action des alcalis et des acides*, identifia un composé qu'il nomma acide lanuginique. Cette découverte fut confirmée par KNETCH (4) en 1886, mais plus tard, en 1912, René HAAS (5) reconnut en l'acide lanuginique un mélange de produits dérivés de la molécule Kératine. FISCHER lui-même étudia *l'action de l'acide nitreux* sur les dipeptides, mais en 1888, RICHARD (6) émit une théorie sur la diazotation de la laine. Après avoir traité des échevettes de laine durant vingt-quatre heures en solution chlorhydrique de nitrite de soude, il fit réagir cette laine avec des solutions alcalines de phénol, résorcine et *B* naphtol et constata chaque fois le développement d'une coloration. La soie donnant les

(1) RIMINGTON, *Biochem. Journ.* (1929), p. 41-46.

(2) HILL, *Journ. Text. Inst.*, juin 1932, p. 124.

(3) CHAMPION, *C. R.* (1871), 72, p. 330.

(4) KNETCH, *Ber. Deutsch. Chem. Gesell.*, et *Soc. Dyer and Colour.*, (1886).

(5) HAAS, *Revue Text. de Guebwiller*, 1912.

(6) RICHARD, *Bull. de Mulh.*, 58, 75, 88 (1888).

mêmes réactions et l'acide nitrique ne donnant rien de semblable, RICHARD en déduisit qu'il y a diazotation, celle-ci impliquant la présence de groupements — NH^2 libres dans la laine et la soie.

Après de nombreux essais dûs principalement à BENTZ et FARREL (1), PRUDHOMME (2), FLICK (3) [Voir JUSTIN-MUELLER (4)], MOREL et SISLEY (5) en 1927 en trouvèrent l'explication suivante : L'acide nitreux, réagissant en ortho par rapport à la fonction phénolique de la tyrosine, donne un dérivé nitroso qui, en présence d'un excès d'acide nitreux forme le diazoïque correspondant.

Après CHAMPION, BUNTROCK (6) étudia l'action des alcalis caustiques sur la laine. Cet auteur constata d'une part le ramollissement rapide de la laine à température ordinaire dans des lessives de soude caustique de 4° à 36° Bé et d'autre part, un accroissement de la résistance dynamométrique si la concentration est située entre 38° et 50° Bé. WASHBURN (7) et MATTHEWS (8) répétèrent et confirmèrent les expériences de BUNTROCK. SUIDA (9) en 1915, étudia les diverses formes d'hydrolyse de la laine avec eau distillée, acides étendus et alcalis. Il constata qu'elle n'est pas régulière; d'abord rapide, elle ralentit par la suite. SPEAKMAN (10) émit une théorie sur l'immunité de la laine dans les solutions de soude caustique à 38 % pour des immersions de cinq minutes.

Les travaux précédents traitent de l'action des alcalis

(1) BENTZ et FARREL, *Zacharias, Théorie der Faerberei*. Berlin (1908).

(2) PRUDHOMME, *Bull. de Mulh.* (1898), 202.

(3) FLICK, *Bull. de Mulh.* (1899), 221-226.

(4) JUSTIN-MUELLER : *Phénomènes de la teinture*, p. 325.

(5) MOREL et SISLEY, *Bull. Soc. Chim.* (1927) (4), 41, 1217.

(6) BUNTROCK, *Färber Zeit.* (1898), p. 234.

(7) WASHBURN, *Textile World*, 1901.

(8) MATTHEWS, *J. Soc. Chem. Ind.* (1902), 21, 685.

(9) SUIDA et GELMO, *Monasth.*, (1906) t. 27 p. 225-235 et p. 1193-1198.

(10) SPEAKMAN, *J. Soc. Chem. Ind.* (1929), 48, p. 321-324 T.

caustiques sur la laine, mais c'est SCHÜTZENBERGER (1) (2) qui, comme nous l'avons vu page 18, appliqua le premier la méthode générale d'hydrolyse à l'eau de baryte sur la soie et sur la laine. Un peu plus tard, FISCHER sépara les acides aminés en les transformant en leurs éthers-sels et en effectuant la distillation fractionnée sous vide. FISCHER et ABDERHALDEN recommandent la coupure sous l'action de l'acide chlorhydrique dilué bouillant (3) (4).

Par *hydrolyse modérée* de la laine, UNNA (5) (6) distingue trois kératines dont les deux principales sont la kératine A non digestible dans l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique et ne donnant pas la coloration jaune des xantoprotéines (coloration jaune avec l'acide nitrique à chaud devenant jaune d'or sous l'action de l'ammoniaque) et la Kératine C, soluble à froid dans les alcalis dilués et reprecipitable sans modification. Cette Kératine C, soluble dans l'acide azotique fumant ne diffère des albumines que par son insolubilité dans l'acide pepsine-chlorhydrique. La Kératine B, peu abondante serait celle qui fut dénommée plus tard élasticum par VON ALLWORDEN. Il faut d'ailleurs remarquer que, par la suite, la littérature ne fait plus mention que de deux sortes de kératines, les variétés A et B, comme nous l'avons vu page 21.

TROTMAN (7), cherchant à mieux étudier l'action des alcalis, de l'acide chlorhydrique, de l'eau à haute température sur la laine, le fit sur les Kératines A et B et indique

(1) SCHÜTZENBERGER, C. R., (1878), 86, p. 767.

(2) SCHÜTZENBERGER et BOURGEOIS, C. R., 80, 222; 81, 1108; 83, 1191 (1875).

(3) FISCHER et ABDERHALDEN, B. (1907), 40, p. 3544.

(4) ABDERHALDEN et FUNK, H. (1910), 64, p. 436.

(5) UNNA et GOLODETZ, *Neue Studien über die Hornsubstanz*, Monastheft der Dermatologie, 1907, 1909.

(6) UNNA, *Biochimie der Haut*, 1913.

(7) TROTMAN, J. Soc. Chem. Ind. (1926), p. 20 T.

un procédé de séparation, dont nous rappelons ici les grandes lignes.

On y remarque d'ailleurs que TROTMAN a isolé trois protéines, mais ne s'est intéressé qu'à deux d'entre elles.

La laine préalablement lavée et essorée est chauffée avec de l'acide chlorhydrique concentré à température de 70°, jusqu'à ce que la majeure partie soit dissoute. On filtre. Le résidu est lavé avec de l'acide chlorhydrique chaud et essoré. Le filtrat est refroidi et neutralisé à pH 4-5 après dilution. Un précipité abondant se produit, qui est recueilli, lavé, dissous dans l'ammoniaque diluée et reprécipité après filtration par acidification acétique. La protéine obtenue est purifiée par dialyse, coagulée à l'alcool et séchée à basse température. Le résidu insoluble dans l'eau, mais soluble dans les alcalis et les acides forts présente les caractéristiques suivantes :

Cendres	0,4 %
Soufre	3,62%
Azote.	12,50%

et a été dénommé protéine A.

Le filtrat obtenu, saturé de sulfate de magnésie, donne un précipité gommeux qui fut purifié comme précédemment et dont les caractéristiques sont :

Cendres	1,12%
Soufre	4,05%
Azote.	14,57%

C'est cette protéine qui ne fut pas étudiée plus à fond par TROTMAN.

Le premier résidu insoluble dans l'acide chlorhydrique

a été lavé et purifié comme pour la protéine A. A l'analyse, le produit obtenu donne :

Cendres	0,10%
Soufre	1,49%
Azote	12,68%

et peut être dénommé protéine B.

Les solubilités des kératines A et B sont inverses, suivant que l'on utilise de l'acide froid ou chaud. La kératine A serait solubilisée en premier dans l'acide chlorhydrique chaud, tandis que B le serait dans l'acide froid. La kératine A serait le constituant des parties épithéliales, tandis que B serait celui du cortex.

Si l'hydrolyse est poussée à fond, on obtient d'après MARSTOM (1) les produits suivants, à partir de 100 grammes de laine :

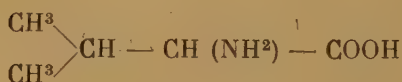
0gr 6 de glycine :



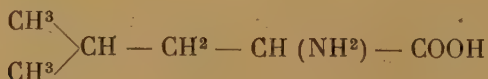
4,4 d'alanine :



2,8 de valine :



11,5 de leucine :

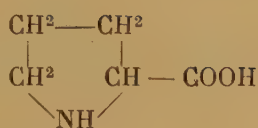


2,9 de sérine :



(1) MARSTOM, *Concil. Sci. and. Ind. Research* (Australie), Bull. 38, (1928). Voir aussi J. S. BROWN, *Textile Colorist* (1933), n° 659, p. 765.

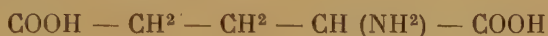
4,4 de proline :



2,3 d'acide aspartique :



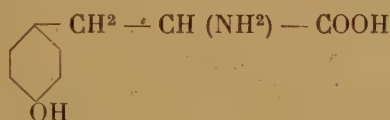
12,9 d'acide glutamique :



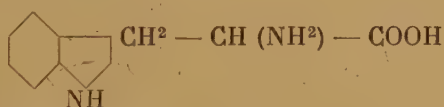
13,1 de cystine :



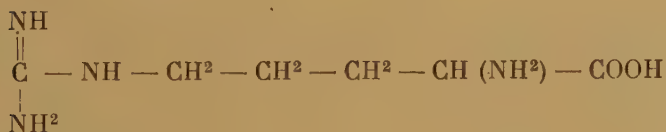
4,8 de tyrosine :



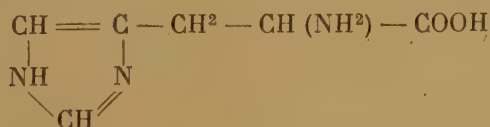
1,8 de tryptophane :



10,2 d'arginine :



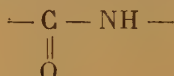
6,9 d'histidine :



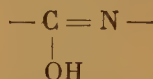
2,8 de lysine :



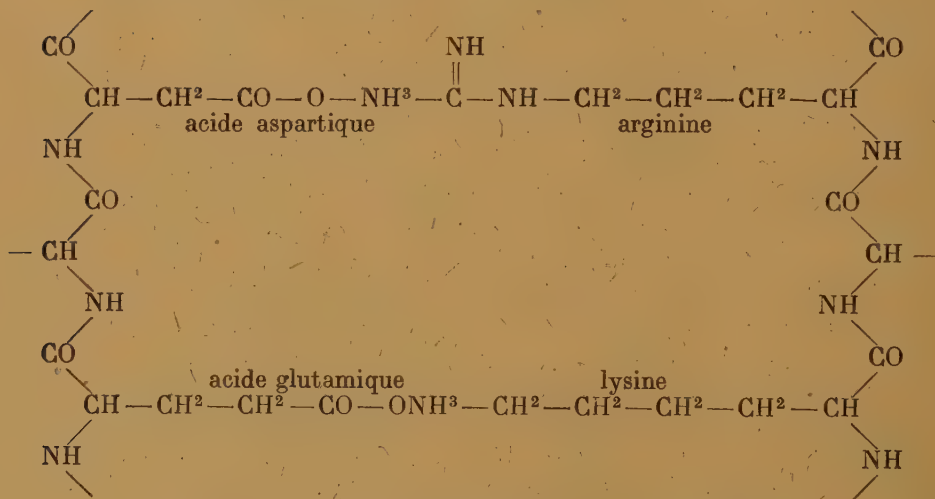
Miss JORDAN LLOYD, étudiant l'amphotérie des matières protéiques, proposa pour les liaisons (base-acide), la forme



Forme cétonique en milieu acide devenant énolique en milieu alcalin :



SPEAKMAN (1) admet que ces amino-acides, particulièrement les acides aspartique et glutamique, l'arginine, la lysine, donnent des liaisons de la forme :



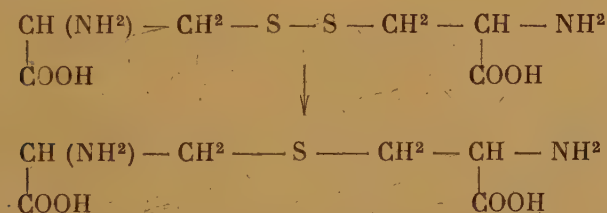
Dans ces liaisons, les groupements $\text{— CO — ONH}^3 \text{—}$ seraient susceptibles de donner, sous l'action de l'eau à chaud des liaisons — CO — NH — .

(1) SPEAKMAN, *Journ. Text. Inst.*, août 1933.

Un intérêt spécial s'est attaché à la connaissance de la forme exacte sous laquelle se trouve le soufre dans la laine. Déjà CHEVREUL en avait constaté la facile élimination sous l'action des alcalis. On admet généralement que le soufre de la laine se trouve à l'état de cystine. MARSTON (1) a constaté une relation étroite entre le dosage du soufre organique et la teneur en cystine, ce qui avait déjà été mis en évidence par MORNER (2). STRUNK et PRIESS (3) étudiant le soufre de la laine ont constaté, eux aussi, qu'il n'y a pas plus de 0,001 % de soufre lié directement à l'oxygène.

MEUNIER et REY (4) ont constaté que la labilité du soufre est accrue sous l'action des U. V., ce qui fut confirmé par BARRIT et KING (5) qui remarquèrent en outre que l'extrémité de la fibre contient plus de soufre que le reste.

Déjà, en 1923, MEUNIER et LATREILLE (6), étudiant le chlorage à sec de la laine et ayant constaté une facile élimination de soufre à l'état de chlorure de soufre, interprétèrent ce résultat comme une preuve de son existence à l'état de cystine, le disulfure se transformant en monosulfure.



Nous estimons à ce sujet qu'il y a lieu d'être prudent

(1) MARSTON, *Commonwealth of Australia Coun. Sci. and Ind. Res. Bull.* 38 (1928).

(2) MORNER, *Z. Physiol. Chem.* (1901), 34, 207.

(3) STRUNK et PRIESS, *Z. Physiol. Chem.* (1912), 76.

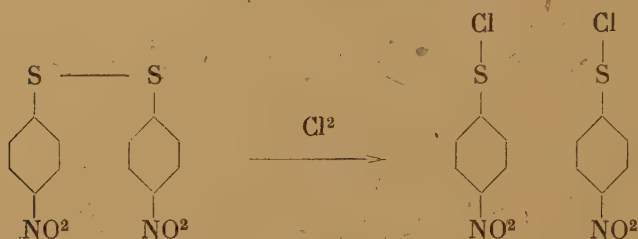
(4) MEUNIER et REY, *C. R.*, 24 juillet 1926. t. 183 p. 596.

(5) BARRIT et KING, *Journ. Text. Inst.* (1929), p. 121 T.

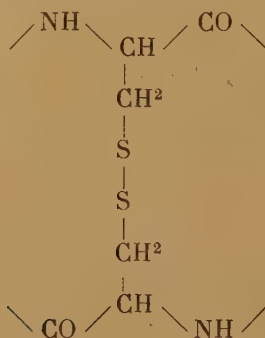
(6) MEUNIER et LATREILLE, *Chim. Ind.* (1923), 10, p. 636-642.

quant à la conclusion à en tirer, des disulfures connus ne donnant pas cette réaction sous l'action du chlore.

Ainsi, le disulfure de diparanitrobenzène, traité par le chlore ne se transforme pas en monosulfure mais se scinde pour donner deux molécules du dérivé chloré :



ASTBURY (1) et SPEAKMAN (2) ont admis que la cystine se trouve, non dans la chaîne principale, mais relie les chaînes entre elles, suivant la forme :



La cystine a fait l'objet de travaux importants de la part des biologistes.

De nombreuses méthodes ont été proposées pour son dosage, parmi lesquelles on peut citer la méthode colorimétrique de FOLIN et MARENZI (3), celle de SULLIVAN (4)

(1) ATSBURRY, *Fundamentals of Fibre Structure*. Oxford Univ. Press. (1933).

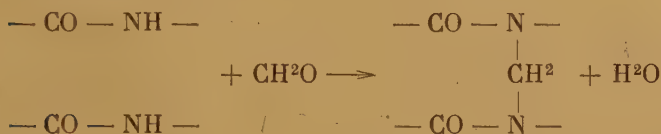
(2) SPEAKMAN, *Nature* (1933), 132, 930.

(3) FOLIN et MARENZI, *A. D. J. Biol. Chem.* (1929), 83, p. 103.

(4) SULLIVAN, *Pub. Health. Rep. U. S. P. H. S.* (1926), 41, 1030.

et la méthode de titration à l'iode de OKUDA (1). Une récente méthode vient d'être proposée par VICKERY et WHITE (2) utilisant le mercaptide de cuivre. Les réactions produites par action des alcalis sur la cystine furent étudiées par THOR et GORTNER (3).

On peut encore signaler sur la laine, que TROTMAN (4) étudia les propriétés de la laine formolée, en se basant sur les travaux de LAPIERRE (5) sur l'action du formol sur les protéines. SPEAKMAN (6), à ce sujet, admit que les groupes imines de la laine sont convertis en une forme incapable d'hydratation moléculaire.



HARRIS (7), reprenant les expériences de VON WEIMARN, sur la solubilité des protéines dans les solutions salines concentrées, constata que, contrairement à la soie, la laine n'est que faiblement soluble.

Pour terminer, rappelons que les matières albuminoïdes présentent les réactions colorées suivantes :

1° *Le réactif de Millon* (azotate mercurique chargé d'acide azoteux) se colore en rouge si on le chauffe avec des matières albuminoïdes;

2° *La réaction xantoprotéique*: coloration jaune par l'acide nitrique passant au jaune d'or sous l'action de l'ammoniaque;

(1) OKUDA, Y. *J. Biochem. Japan* (1925), 5, p. 201-217.

(2) VICKERY et WHITE, *J. Biol. Chem.*, février 1933, p. 701.

(3) THOR et GORTNER, *J. Biol. Chem.*, janv. 1933, p. 383.

(4) TROTMAN, *J. Soc. Dyers and Col.* (1928), p. 49 T.

(5) LAPIERRE, *C. R.* (1899), 128, p. 739.

(6) SPEAKMAN, *Proc. Roy. Soc.* (1928), 13103, 395.

(7) HARRIS, *Am. Dyest. Reporter*, mars 1932, p. 78.

3° *La réaction du biuret* : coloration violette en présence de sulfate de cuivre en liqueur alcaline;

4° *La réaction du tryptophane* : 5 gouttes de solution de matières albuminoïdes sont versées dans 3 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. En y ajoutant une goutte de formol, il se produit une coloration jaune, qui devient violette en présence d'une goutte d'un nitrite.

CHAPITRE II

HISTORIQUE DE L'ACTION DES HALOGÈNES SUR LA LAINE

Depuis 1848, il est connu que le traitement de la laine par le chlorure de chaux et l'acide chlorhydrique a un effet marqué sur l'affinité de la laine pour les colorants. KNETCH (1), en 1892, cherchant le premier à déterminer le processus d'action du chlore sur la laine, arrive à cette conclusion provisoire, que le chlore sec sur la laine sèche n'a que très peu d'action, tandis que le chlore humide agit d'une manière beaucoup plus sensible. La solution aqueuse provenant du chlorage, évaporée à sec, laisse un résidu brun qui retient de l'acide chlorhydrique. Par chauffage, ce résidu mousse et se décompose. Il ne noircit pas les solutions alcalines de plomb, mais contient du sulfure mis en évidence par la réaction au nitro-prussiate. La propriété caractéristique est de précipiter les matières colorantes substantives, comme l'acide lanuginique. La laine chlorée, séchée et exposée à l'air se colore en brun avec KI. Cette propriété attribuable à du chlore ou à des substances à allure quinonique existe encore après une nuit de repos, et disparaît par un traitement prolongé avec l'anhydride sulfureux ou le bisulfite de soude. En opérant sur la laine chlorée au chlore humide, KNETCH est arrivé

(1) KNECHT et MILNES, *J. Soc. Chem. Ind.*, (1892), 11, p. 131 et *Färber Zeit.* (1892), p. 317.

par un traitement prolongé à l'eau bouillante, à en dissoudre 60 %.

La même année, JUSTIN-MUELLER (1), du fait de la transformation rapide du chlore en acide chlorhydrique, déduit de ses essais que le chlore produit une oxydation sur la laine.

Léo VIGNON (2), en 1906, étudie méthodiquement l'action du chlore gazeux, sec et humide, de l'eau de chlore et du chlorure de chaux. Il en déduit qu'il y a fixation de 6 à 7 % de chlore à l'état d'acide chlorhydrique ou de chlore et que, « en présence d'une quantité suffisante d'eau, il y a dissolution totale de la laine ».

Dans un mémoire plus détaillé (3) Léo VIGNON explique le fait de la solubilisation en ces termes : « Par suite d'une absorption accidentelle pendant une expérience, on a observé que la laine mouillée soumise à l'action du gaz chlore se dissolvait complètement en donnant une gelée jaune clair. Cette réaction paraît de l'ordre de celles que produit le brome sur les matières albuminoïdes (HLASWETZ et HABERMANN). Nous ne l'avons pas étudiée davantage. » Les conclusions mentionnent que la destruction peut aller jusqu'aux produits extrêmes des matières albuminoïdes : ammoniacque, acide oxalique, etc...

La laine chlorée noircit sous l'action du réactif amido-ioduré et la réaction persiste après 8 lavages.

A l'époque, les procédés industriels sont déjà mis au point et couverts par des brevets (4). On distingue le procédé au chlorure de chaux, le procédé au chlore gazeux sur laine humide (brevet des Farbwerke de HOECHST); le

(1) JUSTIN-MUELLER, *Färber Zeit.*, (1892), p. 221-237.

(2) Léo VIGNON, *C. R.* (1906), 142, p. 1343.

(3) Léo VIGNON et MOLLARD, *Bull. Soc. chim.* (1906) (3), 35, p. 696.

(4) *Applications Générales de la Chimie*, Jules GARÇON, tome II, 1907, p. 1230.

brevet CLOAD de la Société CLOAD et C^{ie} n'est qu'une variante du procédé au chlorure de chaux (destruction de la coloration jaune au chlorure stanneux), le procédé STOBBE, à l'hypochlorite de sodium suivi d'un bain acide. Déjà, le brome est envisagé au point de vue industriel et couvert par le brevet KOETH (analogue au chlore sur laine humide).

MASSOT (1), dans une étude portant particulièrement sur le pouvoir tinctorial des laines chlorées émet l'hypothèse, déjà proposée, que le chlore agit pour oxyder la laine et pour produire la séparation de chaînes d'amino-acides en venant ainsi contribuer aux variations observées dans les propriétés tinctoriales.

En 1908, CROSS, BEVAN et J.-F. BRIGGS (2) publient une étude générale sur la formation de chloramines par action du chlore et des hypochlorites sur toute une série de matières albuminoïdes. Par action du chlore sur la soie, ces auteurs constatent que les résultats ne sont pas constants mais qu'il y a formation de chloramines. Le chlorage de la laine n'y est pas abordé.

Les recherches sur l'action du chlore sur la laine, marquent alors un temps d'arrêt. En 1916, VON ALLWORDEN (3), découvrant les propriétés de l'élasticum propose de suivre le chlorage par des essais à l'eau de chlore.

En 1922, TROTMAN (4) publie une étude sur la laine chlorée. Cette étude sera complétée au cours des années suivantes. Il en résume ainsi les propriétés connues :

1^o Décroissance de la tension d'allongement et de l'élasticité;

2^o Affinité accrue pour les colorants;

(1) MASSOT, *Zeit. f. ang. chem.* (1907), 20, p. 313-316.

(2) CROSS, BEVAN et BRIGGS, *J. Soc. Chem. Ind.* (1908), 27, p. 260-264.

(3) VON ALLWORDEN, *loc. cit.* p. 19.

(4) TROTMAN, *J. Soc. Chem. Ind.* (1922), p. 219 T.

- 3° Laine se mouillant mieux que la laine ordinaire;
 4° Laine possédant des propriétés électriques différentes de celles de la laine ordinaire,

et les complète en remarquant que quelques-unes de ces propriétés sont celles de la laine surchlorée, que les écailles épithéliales sont plus résistantes à l'action du chlore que les cellules corticales. Il termine son étude par quelques résultats de dosages de soufre et d'azote dans des échantillons chlorés différemment.

Ainsi, deux échantillons de laine chlorée, l'un dans de bonnes conditions, l'autre au contraire ayant endommagé la fibre, ont donné les chiffres suivants :

	BON ÉCHANTILLON	MAUVAIS ÉCHANTILLON
Azote %	15,21	14,90
Soufre %	2,72	2,51

TROTMAN, au cours de son exposé, envisage la formation possible de chloramines, reprenant ainsi pour la laine les idées de CROSS, BEVAN et BRIGGS sur les matières albuminoïdes en général.

ADAM (1), en 1923, ne constate pas d'augmentation d'affinité pour les colorants après chlorage, et attribue les résultats trouvés antérieurement à un reste d'acide présent dans la laine.

TROTMAN (2) poursuivant ses travaux, constate que les propriétés de la laine traitée par l'ozone sont celles de la laine surchlorée (élimination du soufre, accroissement d'affinité pour le bleu de méthylène).

MEUNIER et LATREILLE (3) admettent la formation de chloramines stables ainsi que la possibilité de substitution

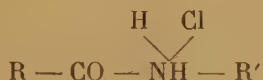
(1) ADAM, *Journ. Phys. Chem.* (1923), p. 80-84.

(2) TROTMAN, *J. Soc. Chem. Ind.* (1923), p. 13 T.

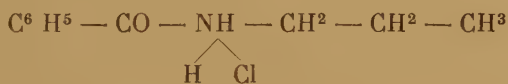
(3) MEUNIER et LATREILLE, *Chim. Ind.* (1923), 10, p. 636-642.

du chlore dans les noyaux aromatiques sous l'action du chlore sec.

Le grand mérite de MEUNIER et LATREILLE est, à nos yeux, d'avoir fait un essai d'interprétation théorique du phénomène. MEUNIER admet la fixation de HCl à l'état de chlorhydrate sur la liaison amidée de la laine pour donner des produits de la forme.



Nous avons cherché à vérifier cette hypothèse et avons remarqué, par exemple, que TITHERLEY (1) a préparé un chlorhydrate de propyl-benzamide, ce qui confirmerait, pour des chaînes peu importantes le point de vue de MEUNIER.



MEUNIER et LATREILLE constatent en outre que, dans un chlorage effectué en milieu aqueux, la plus grande partie intervient comme agent d'oxydation et que les eaux de lavage présentent la réaction amido-iodurée. L'étude se termine par des considérations techniques tendant à prouver que, dans le procédé de chlorage à sec, sur laine sèche, tout le chlore est utilisé pour « l'obtention de l'effet technique recherché », tandis que dans le chlorage aqueux, une partie du chlore est utilisée pour l'oxydation de la matière protéique. Nous estimons que cette affirmation aurait sa pleine valeur si l'on pouvait démontrer que l'oxydation n'est, en aucun cas, un facteur d'obtention de l'effet d'irrétrécissabilité généralement recherché. Or, il n'en est

(1) TITHERLEY, *Chem. Soc.* (1901), 79, p. 405 T.

rien, l'ozone agissant seul ou en milieu alcalin conduisant aux mêmes résultats [procédé ZAIR (1) (2).]

TROTMAN et WYCHE (3), en 1924, constatent que l'action prolongée du chlore donne une augmentation de l'acide sulfurique et des composés azotés solubles et que la laine chlorée contient approximativement 6 % de chlore qui ne peut être éliminé au moyen du peroxyde d'hydrogène et qui est seulement expulsé par l'ébullition.

SPEAKMAN et A. G. GOODINGS (4), en 1926, concluent que dans un chlorage modéré, il se forme une couche gélatineuse entre l'épithélium et le cortex.

TROTMAN (5), afin d'étudier plus à fond l'action du chlore sur la laine, prépare les kératines A et B et les chlore. Il constate que si l'on fait agir du chlore en excès sur la kératine A, celle-ci voit sa teneur en soufre passer de 2,62 à 0,45 %, tandis que la protéine B dans les mêmes conditions, passe de 1,41 à 1,10.

MEUNIER et REY (6), en 1927, estiment que l'augmentation d'affinité pour les colorants est due à un meilleur mouillage de la laine causé par l'abaissement de la tension superficielle de contact fibre-eau.

TROTMAN (7), en 1928, constate que la laine formolée réagit avec le chlore de la même façon que celle qui ne l'est pas.

Aloïs HERZOG (8), en 1928, à l'encontre de J.-R. ADAM (*loc. cit.*, p. 38), constate une augmentation d'affinité pour les matières colorantes.

(1) *Brevet anglais 317, 135*, de S. W. WILKINSON et R. BROWN.

(2) BROWN, R. G. M. C., novembre 1928; *J. Soc. Dyers Col.* (1930).

(3) TROTMAN et WYCHE, *J. Soc. Chem. Ind.* (1924), septembre p. 293 T. à 295 T.

(4) SPEAKMAN et GOODINGS, *J. Text. Inst.* (1926), p. 606-614.

(5) TROTMAN, *J. Soc. Chem. Ind.* (1926), p. 20 T.

(6) MEUNIER et REY, *C. R. du 7^e Congrès de Chim. Ind.* (1927).

(7) TROTMAN, *J. Soc. Dyers and. Col.* (1928), p. 49 T.

(8) Aloïs HERZOG, *Mell. Text.* (1928), p. 33-38.

TROTMAN (1) étudie particulièrement la différence d'action entre le chlore et l'acide hypochloreux. Il admet que sous l'action du chlore, des chloramines sont formées, les unes restent dans la laine, les autres passent en solution. Dans le cas d'acide hypochloreux, il n'y a pas de formation de chloramines, la laine traitée en acide hypochloreux ne réagit plus avec la semi-carbazide, tandis que, dans le cas du chlore, elle réagit encore. En 1931 (2), il aborde le problème au point de vue pratique et étudie sans obtenir d'ailleurs des résultats bien remarquables, l'action protectrice de différents agents : colloïdes, tannins, aldéhydes et quinones, gélatine, phénols.

SPEAKMAN et STOTT, en 1931, émettent une théorie sur l'irrétrécissabilité des laines chlorées.

RUSSINA (3) rappelle que HALLER étudiant la fixation de l'iode sur la laine, admet celle-ci sous forme d'acide iodhydrique en passant par l'acide hypoïdeux. De ses recherches, il déduit que l'action de l'iode sur la laine est la même que celle du chlore, qu'une laine chlorée se laisse chlorer à nouveau et que la laine agit comme un catalyseur.

EDWARDS, en 1932 (4), s'est attaché à compléter les expériences de TROTMAN en faisant varier les conditions de chlorage.

MANN (5) signale que les espèces fines sont rapidement endommagées, tandis que les laines de montagne sont les plus résistantes.

TROTMAN, en 1933 (6) (7), dans une étude visant à l'obtention de l'apprêt irrétrécissable, étudie l'emploi de l'eau

(1) TROTMAN, *J. Soc. Chem. Ind.*, 13 janvier 1928, p. 4 T.

(2) TROTMAN, *J. Soc. Chem. Ind.*, décembre 1931, p. 463 T.

(3) RUSSINA, *Mell. Text.*, juin 1931, p. 404-406, et avril 1932, p. 207-209.

(4) EDWARDS, *J. Soc. Chem. Ind.*, 15 juillet 1932, p. 234 T.

(5) MANN, *Am. Dyest. Reporter*, 5 déc. 1932, XXI, p. 25.

(6) TROTMAN, *Dyer and Cal. Printer*, août 1933, p. 176-177.

(7) TROTMAN, *J. Soc. Chem. Ind.*, juin 1933, p. 159-161 T.

de chlore et de l'eau de brome. Il fait remarquer que dans le traitement à l'eau de chlore, le maximum de dommages serait réalisé pour une concentration en HCl égale à 0 gr. 6 par litre. Il suggère ainsi que l'action destructive du chlore commencerait seulement sur le côté acide du point isoélectrique de la laine. Il signale que l'eau de brome produit moins de dommages que l'eau de chlore et que, comme dans le cas du Cl, une faible partie seulement de Br entre en combinaison.

HERST et KING (1), reprenant l'étude du chlorage au point de vue pratique ont constaté que le toucher et le blanc sont meilleurs avec le Cl seul qu'avec les autres procédés.

Nous passons volontairement sous silence des publications visant uniquement à l'application industrielle des procédés de chlorage, parmi lesquelles on peut citer celles de : FEIBELMAN (2-3), BONNET (4), SANSONNE (5), EDWARDS (6), SCHMIDT (7).

De la lecture de ces travaux, il ressort que l'action des trois halogènes a d'abord été envisagée. Le brome et l'iode ne donnant qu'imparfaitement et d'une façon onéreuse les résultats techniques recherchés, l'étude de ceux-ci n'a pas été poursuivie. Toujours guidées par les modifications qui s'opèrent alors sur la fibre, les recherches scientifiques se sont localisées sur elle, et ne furent que succinctement orientées vers l'étude des liqueurs de chlorage après traitement. Ce furent d'abord des mesures mécaniques (allongement, élasticité), puis la comparaison des traitements

(1) HERST et KING, *Journ. Text. Inst.*, avril 1933, p. 174 T.

(2) R. FEIBELMAN, *Mell. Text.* (1929), p. 724-725.

(3) R. FEIBELMAN, *Dyer and Cal. Printer*, 8 janvier 1932.

(4) BONNET, *Tiba* (1930), p. 1427.

(5) SANSONNE, *Text. Recorder*, février 1928, p. 57-64.

(6) EDWARDS, *Journ. Text. Inst.* (1933), 24, p. T 1-T 9.

(7) SCHMIDT, *Deutsche Färber Zeitung*, 22 janvier 1933.

effectués au chlore ou à l'acide hypochloreux et aux hypochlorites en vue d'obtenir des tissus irrétrécissables et n'étant affectés que par une perte minime de poids. L'idée du chlorage « bien effectué » est alors née et le terme « surchlorage » fut prononcé sans avoir jamais été défini exactement.

Pour définir un bon chlorage d'un mauvais, les recherches scientifiques reprirent. Ce fut alors la découverte de la réaction d'ALLWORDEN puis l'emploi des réactions du biuret et de PAULY (1), modifiée plus tard par RIMINGTON (2) (copulation de la laine avec le diazosulfanilate de sodium et comparaison avec un étalon coloré, soit de la fibre, soit de sa solution en liqueur alcaline).

SIEBER (3) proposa la benzo-purpurine, KRONACHER et LODERMANN (4), le bleu de méthylène et HERZOG (5) le carmin d'indigo. RISTENPART et H. SCHWERDTNER (6) mirent en doute la méthode au bleu de méthylène, celle-ci étant, d'après eux, beaucoup plus apte à donner des indications sur la variation du pouvoir absorbant de la laine que sur son altération. Les dosages des différents éléments furent effectués (soufre, azote). Il fut ainsi observé qu'une faible diminution du soufre et de l'azote résulte du chlorage. La mesure de la teneur en azote soluble dans une solution alcaline d'eau oxygénée fut proposée par KRAIS et SCHLEBER. Le dénombrement au microscope des fibres endommagées fut aussi annoncé comme un moyen précis d'appréciation. Les traitements au chlore furent ainsi pré-

(1) ¹PAULY, *Zeit. für Physiol. Chem.* (1904), 42, p. 508, et PAULY et BINZ, *Zeit. für Farben. u. Textilind.* (1904), 3, p. 373.

(2) RIMINGTON, *J. Soc. Chem. Ind.* (1930), 49, p. 140 T.

(3) SIEBER, *Mell. Text.* (1928), 4.

(4) KRONACHER et LODERMANN, *Zeit. Tierzüchtung u., Zucht-Biologie*, 6 Bd. H. 3.

(5) HERZOG, *Mell. Text.*, décembre 1931, p. 768-769.

(6) RISTENPART et H. SCHWERDTNER, *Monatschrift für Textil Industrie* (1931), p. 28-30 et 67-68.

conisés de l'ordre de 1 à 3 % du poids de la laine à traiter. Pour combattre l'altération causée à la fibre, l'emploi de catalyseurs, de composés divers : antioxygènes, colloïdes, fut envisagé. Des traitements ultérieurs au bichromate de potasse et au formol furent recommandés. Au cours de ces nombreux travaux, quelques hypothèses furent émises : celle de formation de chloramines stables, de solubilisation de la laine, de formation de chlorhydrates d'amides substituées.

Désireux d'apporter une contribution à ces travaux, nous nous sommes proposés d'effectuer une étude comparative de l'action des trois halogènes sur la laine. Pour nous permettre de vérifier la théorie d'oxydation, quelques traitements avec les hyposels, l'eau oxygénée et l'ozone ont été nécessaires. Nous avons ensuite cherché à pénétrer le processus de solubilisation de la laine par chlorage.

A cet effet, et toujours en comparant l'action des trois halogènes, nous avons effectué des traitements à fond, en recherchant une solubilisation totale de la fibre, qui ne fut d'ailleurs pas obtenue. Ces résultats sont en désaccord avec ceux de Léo VIGNON, mais nous en trouvons une explication dans l'exposé de cet auteur, reproduit page 36. D'importantes observations furent effectuées sur le résidu insoluble.

Dans le bain restant après traitement, le chlore en excès a été chassé par barbotage et différents produits furent isolés par distillation, dessiccation, dissolutions fractionnées.

Les chapitres qui suivent sont consacrés à l'exposé de ces travaux.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE I

§ 1. Matière première utilisée.

Avant d'entreprendre ce travail, nous avons examiné des laines de différentes provenances en vue d'effectuer un choix. Rappelons à ce sujet que c'est CHEVREUL (1) qui le premier proposa une méthode basée sur des lavages à l'eau et à l'alcool pour l'estimation de la graisse retenue par la laine. Les laines examinées furent les suivantes :

1° *Une laine de Buenos-Ayres* : laine croisée dont le diamètre des fibres est de 25 à 27 μ . Cette laine présente les caractéristiques suivantes après deux lavages à l'éther :

Teneur en matières grasses effectuée au Soxhlet avec comme solvant la benzine = 0,46 %;

Cendres = 0,20 %.

Cette laine a été rejetée, les extrémités des fibres jaunies ne présentant pas des garanties de pureté suffisantes. Les altérations des pointes furent mises en évidence en teignant à froid avec une solution à 1/25.000 de bleu de méthylène; toutes les fibres jaunes prennent la teinture d'une façon plus intense.

(1) CHEVREUL, *C. R.* (1856), 42, p. 875 et 43, p. 130.

2° *Une laine de Santa-Cruz* : cette laine très suinteuse et très sableuse a été dégraissée de la façon suivante :

Quatre extractions à la benzine. Séchage à l'air et battage.

Nombreux lavages à l'eau distillée. Séchage à l'air.

Quatre extractions à la benzine, séchage à l'air et battage.

Sa teneur en soufre (sur laine sèche) est de 3,81 %.

Cette laine a été abandonnée à cause des nombreux chardons dont elle est souillée.

3° *Une laine de Montevideo* : cette laine en suint est beaucoup moins sableuse que celle de Santa-Cruz. Le dégraissage fut effectué comme pour la précédente et le soufre dosé sur les parties blanches de la fibre dont toutes les pointes étaient jaunies.

Teneur en soufre sur laine sèche : 3,25 %.

4° *Une laine d'Australie* : cette laine, de beaucoup la plus intéressante de toutes par sa pureté, a subi un dégraissage qui fut ainsi conduit :

Passage dans différents bacs à température n'excédant pas 40°, deux de ces bacs contenant une solution de savon neutre à 2 grammes par litre, un troisième, une solution ammoniacale à 4 grammes par litre d'ammoniaque à 22° Beaumé et les bacs suivants servant au rinçage.

La laine ainsi traitée fut séchée à l'air. Après séchage, il fut effectué quatre lavages au trichloréthylène fraîchement redistillé.

Séchage à l'air,
Rinçages à l'eau distillée,
Séchage à l'air.

Cette laine fut soigneusement échardonnée à la main. Différentes préparations microscopiques en furent montées

de façon à vérifier son aspect. Elle se présente avec des écailles très dégagées, sans traces d'altération et est ainsi apte aux recherches que nous allons entreprendre.

Les dosages suivants ont été effectués :

Matières grasses	0,40 %
Azote total	16,44 %
Soufre	3,75 %
Cendres	0,20 %

Devant la difficulté éprouvée pour enlever les restes de matières grasses sur d'assez grosses quantités de laine, nous avons recherché l'influence que celle-ci pourrait avoir sur nos déterminations ultérieures. De la laine d'Australie n'ayant subi que la première partie du dégraissage désigné précédemment et contenant environ 0,8 % de matières grasses (laine A) a été étuvée en même temps que la même laine redégraissée aux solvants (laine B).

Après trente heures d'étuvage à 104-107°, « A » présente une couleur jaune et une odeur de bois brûlé un peu plus marquées que « B ».

Quant aux dosages de soufre, ils ne peuvent être affectés sensiblement par une teneur en matières grasses de 0,4 %. DRUMMONT et BARKER (1), dans leur étude déjà citée sur les matières grasses de la laine n'ont trouvé que des quantités négligeables d'azote et de phosphore et ne signalent pas de soufre. Par ailleurs, l'influence de 0,4 %, dont il peut être tenu compte comme impureté de la laine, est très minime sur la teneur en soufre. Ainsi, une laine absolument exempte d'impuretés, contenant 3,75 % de soufre ne subira qu'une diminution de 0,02 % dans cette teneur pour un résidu de 0,4 % de matières grasses.

Nous nous en sommes donc tenus à cette purification pour la préparation de nos laines.

(1) DRUMMONT et BARKER, *loc. cit.*, p. 20.

§ 2. Méthodes de dosages.

Les dosages que l'on est appelé à effectuer sur la laine (soufre, azote, chlore) relèvent de l'analyse organique élémentaire. Les méthodes à utiliser sont donc les méthodes classiques de cette analyse, méthodes dont la précision n'est pas à mettre en cause. Toutefois, certaines modifications ont été proposées par la suite, visant généralement à l'obtention de résultats satisfaisants par des moyens plus rapides. Modifications apportées à la méthode de Carius dans le dosage du soufre par BARRIT et KING (1) (attaque de la laine par l'acide nitrique fumant à 250°). Application à la laine par RIMINGTON (2) de la méthode de BENEDICT (3)—DENIS (4) destinée au dosage de l'azote dans les urines. La dissolution de la laine par NaOH et acidification par NO^3H fut préconisée par TROTMAN et BELL (5).

De même, dans le dosage de l'azote, BARRIT (6) proposa d'effectuer l'attaque sulfurique en présence de sulfate de potassium.

Malgré cela, nous nous en sommes tenus aux méthodes classiques dont voici l'exposé :

Dosage de l'humidité dans la laine. — Toutes les mesures effectuées étant rapportées à un poids de laine sèche, chaque prélèvement fut accompagné d'une prise d'essai pour dosage d'humidité.

Le dosage de l'humidité dans la laine, indépendamment des appareils industriels destinés à son conditionnement,

(1) BARRIT et KING, *Journ. Text. Inst.* (1926), 17, p. 386 T.

(2) RIMINGTON, *J. Soc. Chem. Ind.* (1930), 49, p. 139 T-140 T.

(3) BENEDICT (S.R.), *J. Biol. Chem.* (1909), 6, p. 363-371.

(4) DENIS (W.), *J. Biol. Chem.* (1910), 8, p. 401-403.

(5) TROTMAN et BELL, *J. Soc. Chem. Ind.* (1926), 45, p. 10 T-12 T.

(6) BARRIT, *J. Soc. Chem. Ind.* (1928), 47, p. 69 T.

a fait l'objet de travaux destinés à écourter le temps d'opération.

BARRIT et KING (1) ont établi un appareillage dans lequel la laine est traversée à 104-106° par un courant d'air sec. Tout en reconnaissant la valeur de cette méthode, il nous a suffi, pour nos travaux, d'utiliser la méthode classique en flacon à tare, jusqu'à l'obtention d'un poids constant, la rapidité des mesures ne nous étant pas indispensable.

Nous avons tenu toutefois à vérifier la façon dont se comporte la laine au cours d'un long étuvage. Voici par exemple les résultats obtenus sur une prise de 0 gr. 5 et pour une durée totale de 16 h. 1/2 :

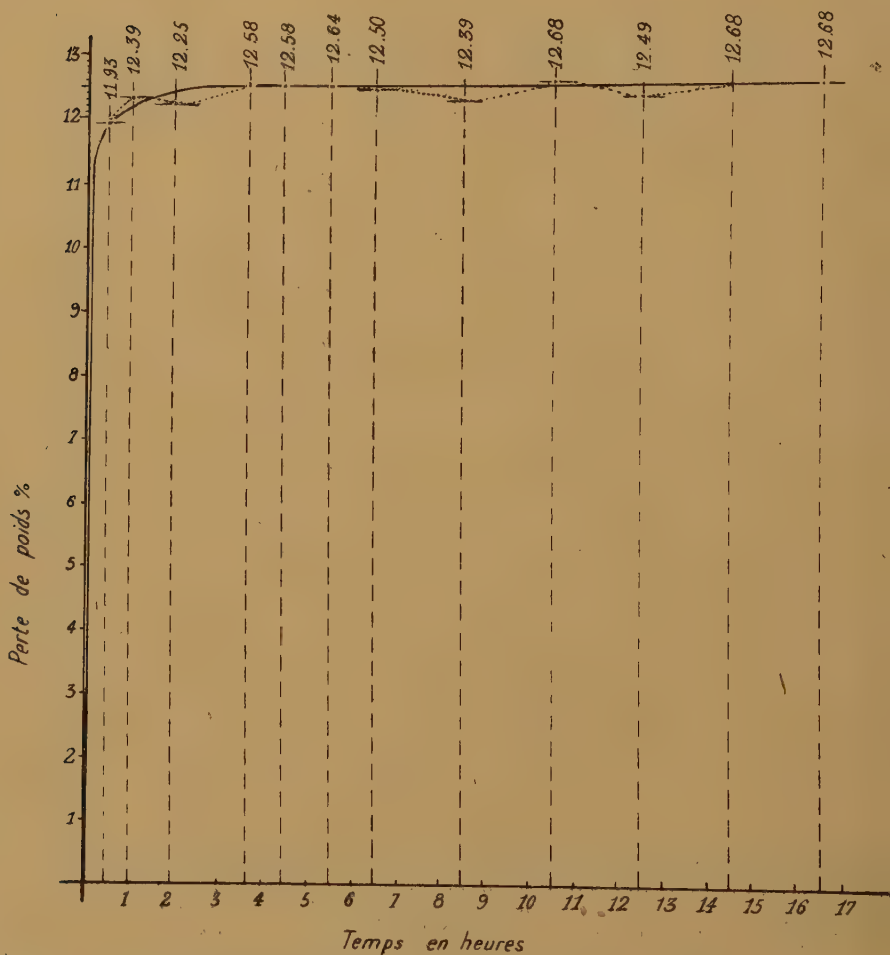
		HUMIDITÉ
		%
Pesée après 30 minutes		11,93
— 1 heure		12,39
— 2 —		12,25
— 2 h. 1/2.		12,14
— 3 h. 3/4.		12,58
— 4 h. 1/2.		12,58
— 5 h. 1/2.		12,64
— 6 h. 1/2.		12,50
— 8 h. 1/2.		12,39
— 10 h. 1/2.		12,68
— 12 h. 1/2.		12,49
— 14 h. 1/2.		12,68
— 16 h. 1/2.		12,68

On n'arrive donc pas à un poids de laine sèche véritablement constant, mais il faut tenir compte du fait qu'un très faible écart sur une mesure, rapportée à 100 grammes de laine, prend une importance assez considérable. Un milligramme entraîne une modification de 0,2 %.

L'origine des faibles différences constatées peut être due à une légère variation dans la température de l'étuve

(1) BARRIT et KING, *loc. cit.*, p. 50.

réglée entre 103 et 105° ainsi qu'à une mauvaise obturation des flacons à tares dont les fermetures ne sont pas parfaitement étanches.



Perte de poids de la laine dans un étuvage prolongé à 103-105°.

Toutefois, nous nous sommes arrêtés pour nos essais à des prélèvements de 1 gramme en flacons à tares de

même forme, portés à 103-105° durant 2 heures dans une étuve de WIESSNEGG et nous avons pu constater que, en opérant sur des laines ne contenant que leur humidité naturelle, les résultats sont tout à fait suffisants.

Dosage du soufre dans la laine. — Trois procédés furent expérimentés :

1° *Par voie humide* : Dissolution de la laine par une solution aqueuse de soude caustique et oxydation par un courant de chlore (BEUDANT et RIVOT).

2° *Par voie sèche* : Méthode de LIEBIG. — Cette méthode exposée dans les traités d'analyse a été légèrement modifiée pour nos essais (1).

La voici exposée en détail :

Dans une capsule d'argent pur de 60 millimètres de diamètre sur 30 millimètres de hauteur, on dissout à tiède, dans quelques gouttes d'eau distillée, 2 grammes de soude caustique pure en pastilles et 0 gr. 5 de nitrate de potassium pur. On introduit alors 1 gramme de laine exactement pesée et l'on chauffe lentement jusqu'à dissolution complète sur une lampe à alcool. On recouvre d'un verre de montre et on évapore avec beaucoup de précautions pour éviter les entraînements et les projections. On poursuit jusqu'à siccité et, en augmentant progressivement le chauffage, la masse se boursoufle, change plusieurs fois de teinte et prend feu. Il reste un résidu spongieux, noir, qu'il est bon de détacher immédiatement avec une spatule d'argent. On laisse alors sur la flamme le temps suffisant pour l'obtention d'une masse blanche. S'il reste quelques points noirs, on laisse refroidir, reprend la partie non brûlée par quelques gouttes d'eau distillée chargée de

(1) FRESSENIUS, *Traité d'Analyse chimique quantitative* (trad. L. GAUTIER). Paris, 1909, I, p. 898.

nitrate de potassium, évapore à nouveau avec précautions et calcine.

Après refroidissement, on reprend par l'eau distillée, acidifie par HCl avec précautions, et termine le dosage suivant les précautions habituelles de précipitation de l'ion SO_4^{4-} par Cl^2Ba , après avoir chassé l'acide nitrique.

3° Attaque en capsule de platine par NO^3H concentré suivant la technique de la méthode de PRIEST recommandée pour le dosage du soufre dans les éthers cellulosiques.

Parmi ces méthodes, nous avons adopté la méthode de LIEBIG, les résultats constatés étant bien en accord d'un dosage à l'autre, si l'on se conforme aux précautions indiquées.

Dosage de l'azote dans la laine. — L'azote organique fut dosé par la méthode de KJELDAHL modifiée par WILFARTH en procédant comme il suit :

Attaque de 0 gr. 7 de laine par 20 cc. du mélange acide suivant, et une goutte de mercure.

Mélange acide :

- 1 volume acide sulfurique pur 66° Bé.
- 1 volume acide sulfurique à 60% d'oléum.

En fin d'opération, on ajoute quelques cristaux de permanganate de potassium pur, termine l'attaque et, après refroidissement, on ajoute 100 cm³ d'eau distillée. On transvase dans un ballon de 1 litre, rince en plusieurs fois avec 100 cm³ d'eau distillée, ajoute rapidement 25 cm³ de solution de monosulfure de sodium à 40 grammes par litre, 80 cm³ de lessive de potasse à 36° Bé, quelques fragments de zinc pur, et une forte baguette de verre destinée à régulariser l'ébullition. La solution est distillée en appareil avec boule de séparation et pointe effilée à la suite du réfrigérant. On recueille dans 30 cm³ exactement

mesurés d'acide sulfurique $\frac{N}{2}$, distille la moitié du volume total et titre l'excès d'acide sulfurique par KOH $\frac{N}{2}$.

Du résultat trouvé, on déduit la quantité d'azote %.

Les réactifs furent essayés à blanc sur du sucre candi et les résultats obtenus furent tout à fait satisfaisants, la correction à apporter étant insignifiante.

Dosage du chlore dans la laine. — Différentes méthodes furent utilisées :

Dosage des chlorures solubles, composés chlorés réagissant avec NaOH pour donner NaCl. Cette attaque fut effectuée par dissolution de la laine par 2 grammes de KOH exempte de chlorures dans 100 cm³ d'eau distillée. Après acidification par NO³H, repos permettant l'oxydation des sulfures, filtration, la précipitation fut faite par le nitrate d'argent.

Dosage du chlore total. — Fut dosé en faisant une attaque en capsule d'argent comme pour le dosage du soufre par la méthode de LIEBIG, le résidu fut repris par l'eau distillée et le dosage terminé comme précédemment.

Dosage du chlore total par la méthode classique. — Combustion en tube de verre en présence de chaux vive en prenant les précautions habituelles. Après attaque, dissolution par l'acide nitrique, repos pour l'oxydation des sulfures et précipitation par le nitrate d'argent. Le précipité est séparé des sulfures et cyanures puis pesé.

Dosage du chlore actif dans les solutions de traitement. — Méthode utilisée : celle de BUNSEN : dans un erlenmeyer contenant un peu d'eau distillée, on verse 10 cm³ de solu-

tion à titrer, 2 grammes de KI, acidifie par un centimètre cube d'acide chlorhydrique pur et titre par l'hyposulfite de soude $\frac{N}{10}$.

Le brome fut dosé de la même façon.

L'iode fut titré par l'hyposulfite de soude $\frac{N}{10}$ après acidification.

Réaction du biuret. — La réaction du biuret est une réaction colorée qui est donnée par différents composés et qui tire son nom du fait qu'elle fut obtenue pour la première fois en alcalinisant par la potasse caustique une solution aqueuse de biuret et de sulfate de cuivre.

Le biuret de formule



s'obtient très simplement par chauffage de l'urée au-dessus de son point de fusion.

Cette réaction fut effectuée sur les bains de traitement de la façon suivante :

10 cm³ de bain sont portés à l'ébullition avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique pur et 1 cm³ de solution de sulfate de cuivre à 10 %. Après refroidissement, on ajoute 1 cm³ de NaOH à 36° Bé, laisse reposer et filtre. Si l'on désire comparer différents essais entre eux au point de vue colorimétrique, avant la filtration on complète à 15 cm³ avec eau distillée et filtre.

Rappelons à ce sujet que la réaction du biuret ne se produit pas avec les dipeptides simples. Toutefois, le dipeptide de l'acide diaminopropionique fait exception. Les tétra et la penta peptides donnent une réaction très nette.

Mesure du pouvoir rotatoire des solutions. — Fut effectuée au polarimètre, en lumière de sodium, avec tubes d'observation de 5 à 50 centimètres de longueur.

§ 3. Conventions adoptées pour les essais.

Il était indispensable, pour suivre les actions des trois halogènes sur la laine, d'effectuer des traitements équimoléculaires.

Par convention, nous les avons tous exprimés en % d'équivalent d'halogène.

Si N est le poids atomique de l'halogène, les quantités utilisées seront proportionnelles à N et l'on aura ainsi des traitements à N % d'halogène, $\frac{N}{5}$ %, $\frac{N}{10}$ %, etc., qui correspondront aux poids suivants :

	Cl	Br.	I
	%	%	%
$\frac{N}{10}$ %	3,55	8	12,7
$\frac{N}{20}$ %	1,775	4	6,35
$\frac{N}{40}$ %	0,887	2	3,175
$\frac{N}{80}$ %	0,443	1	1,587

Il est donc évident que les traitements effectués à $\frac{N}{5}$ % par exemple, avec Cl, Br et I seront comparables entre eux malgré l'énorme différence de poids des éléments mis en jeu.

Afin d'avoir des résultats plus précis, nous avons par-

tagé notre laine en fractions de 20 grammes exactement pesées, après l'avoir abandonnée plusieurs jours dans une même enceinte pour bien équilibrer sa teneur en eau. Une prise destinée à la mesure de l'humidité a donné :

Humidité % : 10,24.

Chaque fractionnement contient donc 17 gr. 95 de laine sèche, et c'est sur ce poids que seront effectués tous les calculs.

Traitements au chlore. — Le chlore fut préparé par la méthode classique : acide chlorhydrique sur bioxyde de manganèse. Deux flacons laveurs furent utilisés, le premier contenant de l'eau, le second une solution diluée de permanganate de potassium, ainsi qu'il est préconisé par DITZ(1) pour l'élimination de l'acide chlorhydrique.

La solution aqueuse de chlore fut préparée par barbotage dans l'eau distillée. L'eau de chlore obtenue fut titrée avant d'atteindre la saturation, pour diminuer l'erreur résultant du transvasement. Cette concentration limite est donnée par WINKLER (2) égale à 0,729 % à la température de 20°.

Par convention, le volume total de liquide fut pris égal à 100 fois le poids de la laine. Chaque fraction de 20 grammes de laine contenant 10,24 % d'humidité fut donc traitée avec un volume total de liquide de 1.800 cm³. La quantité nécessaire d'eau de chlore fut versée dans un flacon de 2 litres bouchant à l'émeri et contenant la laine préalablement bien mouillée dans la quantité d'eau nécessaire pour compléter le volume total à 1.800 cm³.

Après deux heures d'action en agitant fréquemment,

(1) DITZ, *Zeit. f. ang. Chem.* (1901), 14, 8.

(2) WINKLER, *Math. es. Termesztudományi Értesítő* (1907), 25, 86.

la laine fut séparée du bain de traitement et rincée durant trois jours à l'eau distillée renouvelée quatre fois en tout. Deux fois le premier jour et une fois les jours suivants. Au bout de ce temps, essorage de la laine et séchage à l'air libre.

Traitements au brome. — Furent effectués de la même façon, en titrant une solution d'eau de brome. La solubilité du brome étant égale à 3,46 % d'après WINKLER, cette opération ne souffre pas de difficulté.

Traitements à l'iode. — Pesée directe de l'iode après purification par sublimation. Mise en solution dans le plus petit volume d'alcool à 90° et adjonction dans le bain de traitement, par petites fractions et en agitant, de façon à ne pas avoir précipitation d'iode métalloïque. Il eut évidemment été possible d'utiliser une solution d'iode dans une solution aqueuse d'iodure de potassium, mais nous avons craint que cette solution d'iodure de potassium ne retienne par trop l'iode et que l'action sur la laine soit ainsi incomplète.

Autres traitements. — Afin de mieux vérifier les différentes hypothèses proposées, nous avons tenu à effectuer en outre des traitements aux hypoacides et hyposels dans le cas où ils étaient possibles.

L'hypochlorite de potassium. fut préparé par saturation d'une solution aqueuse de potasse caustique par un courant de chlore. Cette solution fut stabilisée par une très petite quantité de potasse caustique, rajoutée, en fin d'opération, et neutralisée au moment de l'emploi. La même convention que précédemment fut adoptée pour les traitements qui furent exprimés en % d'équivalent d'ha-

logène dissous en solution alcaline. Les solutions furent utilisées immédiatement après leur préparation de façon à ne pas être affectées par la rétrogradation.

Différentes variantes de ce procédé furent proposées : Citons par exemple la méthode de GRAEBE (1) qui consiste à faire réagir un poids connu de permanganate de potassium sur de l'acide chlorhydrique, et à recueillir le chlore produit par la réaction, dans une solution de soude caustique. L'intérêt de la méthode réside en ce fait que, du poids d'oxydant utilisé, on déduit la teneur en chlore de l'hypochlorite formé. Personnellement, nous préférons titrer le produit obtenu, ce qui nous met à l'abri des erreurs pouvant provenir d'une perte de chlore qui pourrait ne pas être absorbé, et de la rétrogradation toujours à craindre malgré les précautions prises pour assurer un refroidissement suffisant.

La solution d'hypobromite de potassium fut préparée par pesée directe. Le brome placé dans un flacon à tare fut pesé et le flacon ouvert sous bain, dans la quantité de solution aqueuse de potasse caustique nécessaire.

La solution d'hypoiodite de potassium fut préparée en dissolvant au frais et à l'abri de la lumière un poids calculé d'iode, dans la quantité correspondante de solution titrée de potasse, additionnée d'eau et bien refroidie.

Nous verrons par la suite, que devant les nombreuses critiques que l'on peut formuler, *a priori*, sur les traitements aux hypoiodites, à cause de l'instabilité de ces corps, nous n'avons donné qu'un développement extrêmement réduit à cette étude.

L'eau oxygénée fut celle du commerce. La titration fut effectuée par la méthode de RUPP : titration par l'hypo-

(1) GRAEBE, B. (1902), 35, 2753.

sulfite de sodium, après déplacement de l'iode de l'iodure de potassium en solution acide. Nous aurions pu utiliser la méthode au permanganate, mais nous avons préféré celle à l'iode, très précise et qui utilise les mêmes liqueurs titrées que pour le dosage des halogènes.

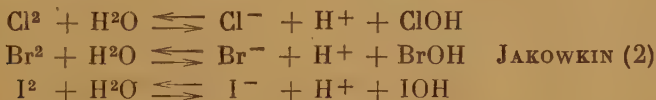
L'air ozoné fut préparé à l'aide de décharges de haute fréquence à l'intérieur d'une cloche contenant la laine à traiter.

CHAPITRE II

§ 1. Traitements aux halogènes.

Il est bien évident que la solution d'halogène préparée comme il vient d'être dit contient l'hypoacide et l'hydracide. A ce sujet, il est bon de rappeler que TROTMAN (1) mesurant l'influence de l'acide chlorhydrique sur le chlorage à l'eau de chlore, a trouvé que le dommage maximum se produit pour une concentration en HCl égale à 0 gr. 6 par litre.

L'action sur l'eau des trois halogènes peut être représentée par les réactions équilibrées suivantes pour lesquelles on peut négliger l'ionisation très faible des hypoacides :



Dans ces réactions, les constantes d'équilibre sont les suivantes :

Pour le chlore :

$$K_c = \frac{C_{\text{ClOH}} \times C_{\text{Cl}^-} \times C_{\text{H}^+}}{C_{\text{Cl}^2}} = 4,5 \times 10^{-4} \text{ à } 25^\circ.$$

Pour le brome, on a :

$$K_c = \frac{C_{\text{BrOH}} \times C_{\text{Br}^-} \times C_{\text{H}^+}}{C_{\text{Br}^2}} = 5,2 \times 10^{-9} \text{ à } 25^\circ.$$

(1) TROTMAN, *loc. cit.*, p. 41, nos 6 et 7.

(2) JAKOWKIN, *Zeit. f. phys. chem.* (1899), 29, 616.

L'iode donne :

$$K_c = \frac{C_{IOH} \times C_{I-} \times C_{H+}}{C_{I^2}} = 3 \times 10^{-13} \text{ à } 25^\circ.$$

L'« hydrolyse » de l'iode est donc très inférieure à celle du chlore et du brome et, si l'on ne peut séparer l'action du chlore de celle de HCl, le problème ne se pose pratiquement plus dans le cas de traitements à l'iode.

En utilisant la méthode et les conventions indiquées précédemment, nous avons effectué différents traitements.

Le tableau suivant donne la teneur en soufre dans les laines obtenues.

Tableau de la teneur en soufre dans ces traitements.

VALEUR DU TRAITEMENT	NATURE DU TRAITEMENT		
	Chlore	Brome	Iode
	%	%	%
Laine non traitée 3,75%	»	»	»
Traitement à $\frac{N}{2,5}$ % . .	3,38	»	»
— $\frac{N}{5}$ % . . .	3,39	3,34	3,23
— $\frac{N}{10}$ % . . .	3,49	3,49	3,34
— $\frac{N}{15}$ % . . .	3,64	3,52	3,32
— $\frac{N}{20}$ % . . .	3,64	3,52	3,46
— $\frac{N}{40}$ % . . .	3,70	3,59	3,56
— $\frac{N}{80}$ % . . .	3,72	3,73	3,78
— $\frac{N}{160}$ % . .	3,71	3,78	3,73
— $\frac{N}{320}$ % . .	3,82	3,78	3,79

Tableau de la teneur en azote.

VALEUR DU TRAITEMENT	NATURE DU TRAITEMENT		
	Chlore	Brome	Iode
	%	%	%
Laine non traitée 16,44%	»	»	»
Traitement à $\frac{N}{2,5}$ % . .	16,03	»	»
— $\frac{N}{5}$ % . .	16,44	16,11	13,99
— $\frac{N}{10}$ % . .	16,43	16,30	15,24
— $\frac{N}{15}$ % . .	16,44	»	»
— $\frac{N}{20}$ % . .	16,43	16,40	16,03
— $\frac{N}{40}$ % . .	16,44	16,41	16,26
— $\frac{N}{80}$ % . .	16,45	16,42	16,27
— $\frac{N}{160}$ % . .	16,44	16,46	16,38
— $\frac{N}{320}$ % . .	16,47	16,44	16,35

Il y a lieu de noter que les résultats de soufre et d'azote n'ont pas été corrigés de la quantité de chlore encore retenu par la fibre au moment du dosage. Cette correction, quoique peu importante, n'est pas négligeable, surtout en regard des faibles écarts constatés entre la laine chlorée et non chlorée. Ainsi, nous verrons, page 80, que la teneur

en chlore retenu par la fibre dans un chlorage à $\frac{N}{2,5}$ % n'ayant subi après cette action que quelques lavages est de 1,25 %. Si l'on en tient compte, et que l'on rapporte la teneur en soufre à la laine seule, et non à la somme

(poids de laine + chlore), le calcul donne une teneur corrigée en soufre de :

$$\frac{3,38}{100 - 1,25} = 3,42 \%$$

et en azote :

$$\frac{16,03}{100 - 1,25} = 16,23 \%$$

Au cours de ces traitements, la quantité d'halogène absorbé fut déduite de la quantité restant dans le bain en fin d'opération et les résultats suivants furent obtenus :

Quantité d'halogène absorbé.

	CHLORE	BROME	IODE
	%	%	%
Traitement à $\frac{N}{5}$ % . . .	94,9	99,6	96,6
— $\frac{N}{10}$ % . . .	82,9	94,9	81,6

On constate l'augmentation du rapport : $\frac{\text{Chlore absorbé}}{\text{Chlore introduit}}$

lorsque les quantités mises en jeu vont en croissant. Par la suite, l'halogène ne réagit plus que difficilement et, après avoir atteint un maximum ce rapport va en décroissant, comme on pourra l'observer dans l'étude des chlorages à fond (chapitre III).

§ 2. Action des hyposels et des hypoacides sur la laine.

Cette étude n'a eu qu'un développement restreint, des comparaisons ayant déjà été effectuées en particulier

par TROTMAN entre les actions du chlore, de l'acide hypochloreux et des hypochlorites. Le but recherché était surtout de vérifier le taux d'absorption par rapport aux traitements aux halogènes, et de comparer l'aspect des laines ainsi traitées avec celles obtenues en utilisant directement les solutions de chlore, brome et iode.

L'alcalinité en excès fut dosée avec une liqueur titrée d'acide sulfurique en présence de phtaléine du phénol, après décomposition de l'hypochlorite par l'eau oxygénée préalablement neutralisée.

Le processus d'action fut le même et la durée du traitement toujours égale à deux heures.

Taux d'absorption du chlore par la laine suivant les différents traitements :

$\frac{N}{2,5}$ % hypochlorite de sodium neutre. 82 %

$\frac{N}{10}$ % hypochlorite de sodium neutre 80 %

Un essai semblable a été effectué avec chlore, brome, iode, mais en acidifiant progressivement de façon à déplacer lentement tout l'hypoacide. La première observation est que si l'on obtient assez bien l'acide hypochloreux, les résultats sont tout à fait faussés dans le cas d'acide hypoiodieux. La mise en liberté d'iode nous ramène dans le cas d'une laine traitée aux halogènes. Devant cette constatation, nous avons acidifié d'une quantité correspondante à celle de potasse normale utilisée pour la dissolution et, dans ces conditions, les taux d'absorption d'halogène furent les suivants :

$\frac{N}{10}$ % d'hyposel, avec déplacement de l'halogène par HCl. . . .	{	chlore. . .	81,5 %
		Brome . .	94,9 %
		Iode. . .	82,9 %

Comme dans le cas des traitements effectués directement avec les halogènes, on constate que l'absorption est maximum pour le brome.

Il n'a pas été effectué, pour cette étude, une série aussi complète d'essais, que dans le cas des halogènes, les stabilités des composés produits étant notablement différentes. Ainsi, la vitesse de destruction de BrOH est 3×10^4 fois plus grande que celle de ClOH . La décomposition en iodate d'un hypoiodite mêlé de la quantité équivalente d'iodure est 3×10^6 fois plus rapide que celle de l'hypochlorite de même concentration.

Le dosage du soufre fut effectué sur ces dernières laines après déshalogénéation au carbonate de soude extrêmement dilué et les résultats suivants furent obtenus :

Laine traitée au chlore.	3,52 %
— " brome.	3,49 %
— " à l'iode	3,53 %

§ 3. Action de l'eau oxygénée et de l'ozone.

a) EAU OXYGÉNÉE. — Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus avec ceux provenant du traitement aux halogènes, la molécule H_2O_2 fut considérée comme équivalente à 2 N, suivant les conventions adoptées. Un traitement à $\frac{\text{N}}{10}$ % d'eau oxygénée correspondra donc à $\frac{34/2}{10}$ % de ce corps.

Le volume total de solution fut maintenu à 1.800 cm^3 et les premiers traitements furent conduits en solution légèrement alcaline et stabilisée par 1 gramme de pyrophosphate de soude pour 1.800 cm^3 .

Le temps d'action fut très long pour arriver à une disparition assez grande de l'eau oxygénée.

Pour un traitement à $\frac{N}{10}$ % et après 24 heures à température de 20°, la quantité ayant réagi n'est que $\frac{N}{10}$ % $\times$ 0,2.

Après 48 heures, le résultat n'a pas sensiblement varié. Nous avons décidé de porter la température à 40° et d'alcaliniser avec 10 cc. d'ammoniaque à 22° B°; 24 heures après, la quantité totale d'eau oxygénée ayant disparu est portée à $\frac{N}{10}$ % $\times$ 0,805, ce qui ne pas veut dire que toute cette quantité d'oxygène a agi sur la laine, les pertes étant certainement très appréciables pour une aussi longue durée d'action.

Un autre traitement fut effectué à $\frac{N}{5}$ % en l'absence de pyrophosphate de soude. Alcalinisation journalière par 10 cm³ d'ammoniaque à 22°. Température 40°. Après 3 jours, la quantité de H²O² ayant disparu est de

$$\frac{N}{5} \% \times 0,975$$

Le bain de traitement donne fortement la réaction du biuret mais la solubilisation de la laine peut très bien être attribuée à l'action de l'ammoniaque. Devant ce fait, nous avons effectué un nouveau traitement, mais sans stabilisant, et en solution neutre. Un grand excès d'eau oxygénée fut introduit, nous proposant d'arrêter l'action sitôt jugée suffisante.

Pour 17 gr. 64 de laine sèche, il a été introduit une quantité d'eau oxygénée à 100 volumes correspondant à 17 gr. 32 de H²O² pure. Après 3 jours, la quantité d'eau oxygénée détruite n'est que de 0 gr. 765 correspondant à un traitement à $\frac{N}{4}$ %.

Les résultats des dosages de soufre furent les suivants :

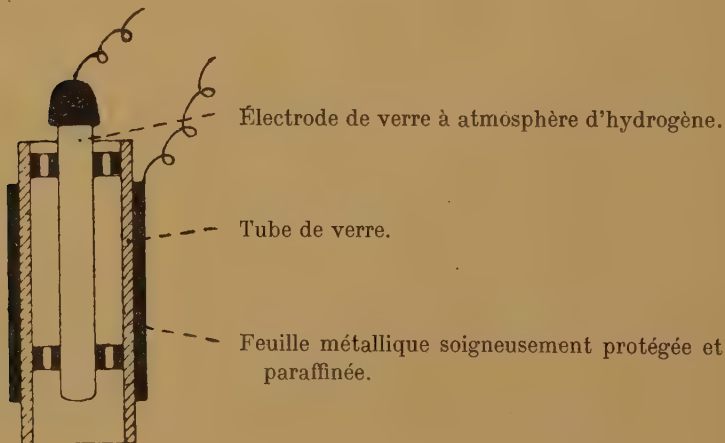
$$\text{Traitement à } \frac{N}{10} \% = 3,51 \%$$

$$\text{— } \frac{N}{5} \% = 3,55 \%$$

Le dernier traitement correspondant à l'action seule de H_2O_2 , avec une quantité de $\frac{N}{4} \%$ ayant réagi a donné les résultats suivants :

Teneur en S dans la laine traitée	3,54 %
— en azote dans la laine traitée	16,10 %

OZONE. — L'ozone fut obtenu par des décharges de haute fréquence produites par un appareil de très faible puissance. Cet appareil était ainsi constitué :



Pour mesurer le débit de cet appareil, celui-ci fut raccordé à un flacon laveur contenant une solution de 2 grammes d'iodure de potassium + 10 cm³ d'acide sulfu-

rique au $\frac{1}{5}$. Un second flacon témoin contenant le même réactif lui était raccordé et le tout, mis en communication avec une trompe à eau dont le débit était réglé en comptant le nombre de bulles dans le laveur.

Après 30 minutes de passage, l'iode libéré fut dosé par une liqueur $\frac{N}{10}$ d'hyposulfite de soude et la quantité d'ozone formé fut trouvée égale à 20 mgr. par heure.

L'ozone semblant avoir une action très restreinte sur la laine sèche, après différents essais, il fut adopté le mode de traitement suivant :

L'appareil décrit est placé sous une cloche de verre d'un volume de 5 litres. Un poids de 10 grammes de laine bien mouillée à l'eau distillée, essorée et très ouverte, est placé dans cette cloche.

L'appareil est laissé en fonctionnement durant 20 heures. Au bout de ce temps, la laine est séchée à l'air.

Les dosages suivants furent exécutés :

	TENEUR EN S
	%
Laine n'ayant pas subi de lavages ultérieurs	3,73
— ayant subi de lavages ultérieurs	3,68
Azote sur laine non lavée.	16,20

Les rinçages à l'eau semblant entraîner un peu de soufre, un essai de solubilité des laines ozonées 20 heures fut effectué comme il suit :

Un poids de 10 grammes de laine ozonée sèche est immergé dans 100 cm³ d'eau distillée froide. Au bout de 48 heures, la laine est exprimée et la solution est essayée au biuret. La réaction est faible mais très nette, ce qui montre que les traitements *par l'ozone tout comme ceux aux halogènes et à l'eau oxygénée, entraînent une solubilisation de la laine.*

§ 4. Comparaisons entre ces différents traitements.

Les comparaisons suivantes peuvent être effectuées entre toutes les laines obtenues.

a) PARTAGE DES RÉACTIFS ENTRE LA LAINE ET L'EAU. — Les résultats précédents montrent que l'affinité de la laine diminue lorsqu'on passe de l'halogène à l'hypoacide et à l'hyposel.

Dans le cas de l'eau oxygénée, cette affinité est considérablement réduite, de telle sorte qu'il faudra être prudent pour établir un parallélisme entre son action et celle des halogènes.

L'ozone existant longtemps encore au contact de la laine humide, comme on a pu le constater après 24 heures d'action, il faut admettre que lui aussi ne réagit que très imparfaitement sur la laine. *Tout ceci nous porte à supposer que la théorie d'oxydation de la laine sous l'action du chlore, si elle est exacte, n'englobe, dans le phénomène, qu'une partie des réactions qui s'y opèrent.*

b) MODIFICATION DE LA TENEUR EN S ET EN AZOTE. — Les tableaux qui ont été donnés montrent que, pour le chlore, la teneur en soufre et en azote diminue légèrement lorsque le traitement est plus poussé, ce qui avait déjà été annoncé par TROTMAN.

Pour le brome, la même différence a lieu, mais elle tire son intérêt du fait que très peu de travaux ont été publiés sur l'action du brome sur la laine. Le peu de résultats obtenus dans nos recherches bibliographiques est confirmé par TROTMAN (1), qui reconnaît au début de son étude que très peu de faits sont connus sur cette question.

(1) TROTMAN, *loc. cit.*, p. 41, nos 6 et 7.

L'iode, qui semble avoir été encore plus ignoré des chercheurs, présente *a priori* une anomalie, la teneur en soufre baissant d'une façon beaucoup plus sensible que dans le cas du chlore alors que la laine paraît moins altérée, et que le biuret des bains de traitement à l'iode est beaucoup plus faible que celui qui lui correspond au chlore. Nous en avons trouvé une explication en ce que, même après des lavages à l'eau distillée, la laine retient encore de l'iode, ce qui se constate par la couleur. Cet iode élevant ainsi le poids de la laine, en diminue la teneur en soufre.

D'ailleurs, à titre de confirmation, nous avons dosé le soufre dans une laine iodée à $\frac{N}{5}$ % par la méthode habituelle, mais sans lavages ultérieurs. La teneur ainsi trouvée a été égale à 3,03 %.

Calculons quelle devrait être, d'après ce raisonnement, la teneur en soufre pour un traitement à $\frac{N}{5}$ % d'iode si celui-ci était entièrement fixé par la laine, et en admettant qu'aucune perte de soufre ne se produise.

$$\frac{N}{5} \% \text{ d'iode} = \frac{127}{5} \% = 25,4 \%$$

100 grammes de laine contenant 3 gr. 75 de soufre donneront donc 125 grammes de laine iodée, et la teneur en soufre de la laine iodée ainsi obtenue passera de :

$$3,75 \text{ à } \frac{3,75}{1,25} = 3 \%$$

Ce chiffre, tout à fait en accord avec celui trouvé pratiquement, semble montrer, que, dans le cas de traitements à l'iode, la laine ne subit pas de diminution sensible de sa teneur en soufre.

Les travaux antérieurs, sur laines chlorées, ont tous été

effectués après deshalogénéation au bisulfite de soude. Nous avons volontairement rejeté ce traitement qui ne peut apporter que des erreurs dans une étude comme celle-ci (modification possible de la teneur en soufre soit par action propre du bisulfite de soude, soit par fixation de SO_2).

Toutefois, pour mieux nous confirmer, nous avons tenté une deshalogénéation à l'aide d'une solution à 2 ‰ de carbonate de soude. Le même traitement fut appliqué à trois échantillons traités à $\frac{N}{5}$ ‰ de chlore, brome et iode, et l'action fut arrêtée pour les trois lorsque la laine iodée ne présentait plus de coloration.

Les dosages de soufre effectués après rinçages abondants et séchage à l'air, donnèrent les résultats suivants :

TENEUR EN S	
Laine chlorée $\frac{N}{5}$ ‰	= 3,22 ‰
Laine bromée $\frac{N}{5}$ ‰	= 3,29 ‰
Laine iodée $\frac{N}{5}$ ‰	= 3,23 ‰

On constate que, là encore, les résultats ont été faussés par la solubilité des laines halogénées, dans une solution très légèrement alcaline, comme il a été confirmé par les réactions du biuret effectuées sur les solutions alcalines en fin de traitement de deshalogénéation et qui sont toutes positives.

De toute façon, on peut en déduire que l'action de l'iode sur la laine n'entraîne pas, malgré les premières apparences, une perte plus grande en S que celle du chlore pour des traitements équimoléculaires.

Un peu en dehors de notre recherche, la légère solubilité dans les solutions à 2 ‰ de carbonate de soude des laines

chlorées, et iodées à $\frac{N}{5}$ % est intéressante à noter. Elle semble montrer que des groupements salifiables ont été libérés au cours de l'halogénéation, le sel de sodium étant plus soluble que l'acide, il en résulterait un départ de matière.

Il est possible que ces groupements acides soient libérés par hydrolyse, mais certaines formes d'oxydation, comme nous le montrerons au chapitre IV-§ 7, peuvent conduire aux mêmes résultats.

c) **HYGROSCOPICITÉ ET POUVOIR MOUILLANT DES LAINES TRAITÉES** — 1° *Hygroscopicité*. — L'hygroscopicité fut appréciée en dosant la teneur en eau après avoir atteint un équilibre donné sur une solution aqueuse de potasse caustique.

La concentration fut choisie de telle sorte que la tension de vapeur corresponde à un degré hygrométrique de $\frac{3}{4}$, la laine s'équilibrant assez vite avec son atmosphère pour de telles concentrations en eau. Voici les tensions de vapeur d'eau exprimées en centimètres de mercure, entre 16 et 20°. La troisième colonne donne la tension de vapeur correspondant à un état hygrométrique $= \frac{3}{4}$.

TEMPÉRATURE	TENSION DE VAPEUR	
	Pression maximum	État hygrométrique $\frac{3}{4}$
16°	1,363	1,022
17°	1,452	1,089
18°	1,546	1,159
19°	1,646	1,233
20°	1,751	1,313

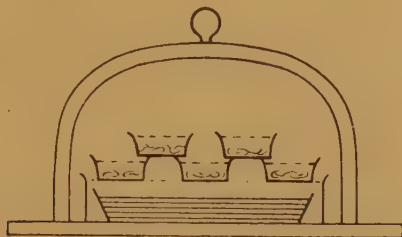
Étant donné que les pressions de vapeur en équilibre avec une solution de potasse à 30 et 40 grammes de KOH pour 100 grammes d'eau sont les suivantes :

TEMPÉRATURE	TENSION DE VAPEUR	
	Solution à 30 gr. KOH pour 100 gr. d'eau	Solution à 40 gr. KOH pour 100 gr. d'eau
16°	1,082	0,962
17°	1,154	1,026
18°	1,229	1,093
19°	1,309	1,165
20°	1,393	1,240

et en admettant qu'entre deux solutions à 30 et 40 grammes pour 100 grammes d'eau, l'accroissement de la tension de vapeur soit inversement proportionnel à la concentration, le calcul donne une quantité approximative de 35 grammes de KOH pour 100 grammes d'eau, pour assurer une atmosphère correspondant, à l'équilibre, à un état hygrométrique $\frac{3}{4}$ entre les températures de 16 et 20°.

L'essai fut ainsi conduit. — Un poids de 0 gr. 7 de laine correspondant aux traitements suivants : chlore $\frac{N}{5}$ %, brome $\frac{N}{5}$ %, iode $\frac{N}{5}$ %, ozone 20 heures, chlore $\frac{N}{2,5}$ %, hypochlorite de sodium neutralisé $\frac{N}{2,5}$ %, et laine non traitée, fut placé en flacons à tares, ouverts dans une enceinte dont l'humidité est donnée par une solution de potasse caustique à 35 grammes de KOH pour 100 grammes d'eau, comme il a été calculé précédemment. L'équilibre,

vérifié en pesant régulièrement les flacons, fut atteint au bout de 7 jours.



Après ce temps, le dosage d'humidité fut effectué comme à l'habitude et les résultats obtenus furent les suivants :

	TENEUR EN EAU %
Laine non traitée.	14,13
— chlorée $\frac{N}{5}$ %	13,77
— bromée $\frac{N}{5}$ %	12,89
— iodée $\frac{N}{5}$ %	10,81
— ozonée 20 heures	14,63
— chlorée $\frac{N}{2,5}$ %	13,05
— chlorée; hypochlorite de sodium neutralisé $\frac{N}{2,5}$ %	14,13

2^o *Pouvoir mouillant.* — Le pouvoir mouillant des laines a été mesuré en disposant à la surface de l'eau distillée contenue dans un vase, un poids de 1 décigramme de chaque laine dont toutes les fibres ont été, au préalable, soigneusement séparées.

Le temps qui s'est écoulé entre le début de l'opération et le moment où la laine se précipite au fond a été mesuré.

Afin d'avoir une humidité invariable, le vase fut recouvert d'une cloche comme dans le dispositif précédent.

Avec de l'eau distillée à la température ambiante, la laine qui s'enfonce en premier au bout d'une heure est la laine chlorée $\frac{N}{5}$ %. La laine bromée qui vient ensuite a nécessité un temps de 12 heures. Après 3 jours, les laines ozonée, non traitée et iodée surnagent encore.

D'autres essais comparatifs ont été effectués en opérant de la même façon, mais avec l'eau distillée maintenue à l'ébullition. Il est bien évident que, dans ce cas, des causes d'erreur interviennent : le bouillonnement plus ou moins fort, les courants de convection qui tendent à entraîner les fibres, mais les mesures effectuées sur les différentes laines donnent des chiffres tellement éloignés que leur ordre de grandeur peut être retenu.

Les résultats suivants représentent une moyenne de 10 déterminations.

Laine non traitée	5'45"
— chlorée $\frac{N}{5}$ %	1"
— bromée $\frac{N}{5}$ %	7"
— iodée $\frac{N}{5}$ %	4'16"
— ozonée 20 heures	12"

On constate donc que le pouvoir mouillant augmente considérablement dans le cas d'un chlorage à $\frac{N}{5}$ %. La laine bromée vient ensuite. La laine iodée se rapproche énormément de la laine non traitée, permettant de supposer que l'action de l'iode est nettement différente de celle du brome et du chlore, ce qui sera confirmé par la suite dans les traitements poussés.

On pourrait penser que l'hygroscopicité et le pouvoir mouillant sont en relation, mais nos constatations montrent

qu'il n'en est rien. Au contraire, l'hygroscopicité diminue au fur et à mesure que le traitement prend de l'importance comme le prouvent les résultats donnés pour les laines chlorées à $\frac{N}{5}$ et $\frac{N}{2,5}$ %.

L'hygroscopicité décroît en outre de chlore à iode. Il semble qu'il se produit une anomalie semblable à celle que nous avons constatée dans les résultats de dosage de soufre. L'iode fixé sur la fibre en augmentant le poids d'une façon sensible, la teneur en eau diminue d'autant.

En résumé, *l'hygroscopicité des laines halogénées décroît de chlore à iode et est inférieure à celle de la laine non traitée. Au contraire, le pouvoir mouillant décroît lui aussi de chlore à iode, mais se maintient supérieur à celui de la laine non traitée.*

La laine ozonée fait exception à cette règle, ce qui semble montrer, une fois de plus, que la théorie d'oxydation est incomplète pour expliquer tout le phénomène du chlorage.

La laine traitée à l'hypochlorite de sodium neutre présente, elle aussi, une assez forte hygroscopicité qui pourrait être considérée comme une anomalie, mais qui s'explique assez bien en rappelant que nos laines n'ont subi que quelques lavages après traitements et que, dans ce cas, des sels hygroscopiques ont pu rester fixés sur la fibre.

§ 5. Fixation du chlore sur la fibre.

La fixation du chlore sur la fibre a été très discutée. Étant donné que de sa connaissance exacte dépend en grande partie l'idée que l'on peut se faire du chlorage, nous avons repris cette étude.

Un échantillon de laine a été chloré suivant les précautions habituelles, mais à un taux assez élevé soit :

$$\frac{N}{1} \times 0,90 \text{ \%}.$$

Après traitement, la laine fortement jaunie a été lavée durant 3 jours à l'eau distillée en renouvelant l'eau plusieurs fois et séchée à l'air.

Le dosage du chlore total a donné 2,82 %.

La laine à ce moment abandonne encore au lavage, du chlore libre vraisemblablement absorbé par la fibre et décelable par KI.

Après deux mois d'aération, cette laine donne encore des eaux de lavage *qui réagissent lentement avec KI*. Selon toute vraisemblance, si l'on avait uniquement du chlore libre, l'action serait rapide. On a donc affaire à un hypodérivé ou à une chloramine qui s'hydrolyse lentement. Il y a lieu d'envisager en outre la présence d'oxydants exempts de chlore.

Un autre essai fut effectué sur une laine chlorée $\frac{N}{2,5}$ % et relavée comme à l'habitude. Cette laine conservée un an dans du papier roulé en tube avec extrémités ouvertes, donc bien aérée, révèle à l'analyse une teneur en chlore total de 1,25 %.

Devant ce résultat, une portion de la même laine fut relavée abondamment durant 6 jours, séchée à l'air et le chlore dosé à nouveau par différentes méthodes.

1° Attaque de 1 gramme de laine par 100 cm³ de solution de potasse caustique à 2 %, suivant l'exposé du chapitre I de la deuxième partie.

2° Attaque de 1 gramme de laine suivant la méthode de LIEBIG pour le dosage du soufre, mais en reprenant le mélange par NO³H après attaque.

3° Dosage du chlore par la méthode classique : attaque par la chaux en long tube de verre infusible. Les résultats furent les suivants :

	TENEUR en chlore %
1°	0,20
2°	0,14
3°	0,21

Ces résultats s'accordent pour montrer que :

1° Une quantité notable de chlore est retenue par la laine, même après quelques lavages.

2° Du chlore actif ou des composés oxydants subsistent très longtemps dans la fibre, même après aération.

3° Après de très nombreux lavages prolongés, la teneur en chlore total baisse au point de devenir négligeable par rapport à la quantité de chlore qui avait été introduite dans le traitement.

Ceci explique les divergences de vues d'observateurs qui se sont placés dans des conditions différentes, mais ne donne aucune indication quant à l'évolution du système (laine, eau de chlore) au cours de l'halogénéation.

La laine ayant été conservée un an avant d'en effectuer les dosages précédents, ceci pourrait constituer une objection quant aux résultats normalement obtenus. Aussi, comptant bien ainsi saisir l'évolution du chlore, nous avons effectué deux traitements assez élevés, par notre méthode habituelle; l'un ressortant à $\frac{N}{2,2}$ %, l'autre à $\frac{N}{1,19}$ %. Le dosage du chlore actif après traitement, nous a donné comme quantité de chlore ayant réagi par rapport à la quantité introduite : 92,8 % pour le premier et 91,3 % pour le second. Ceci confirme, en passant, nos premières conclusions relatives à la courbe d'absorption du chlore par la laine; les deux résultats, ci-dessus, se placent sur la branche descendante après le passage du maximum.

Les dosages suivants furent effectués pour les deux traitements :

1^o Dosage du chlore actif introduit;

2^o Dosage de l'acidité forte de la solution exprimée en chlore de l'acide chlorhydrique.

Après traitement, la laine fut essorée à fond, bien mélangée, pesée, et différents prélèvements furent exécutés immédiatement en vue des dosages suivants qui furent effectués sans délai.

Dosages effectués sur la laine :

1^o Humidité;

2^o Chlore actif;

3^o Acidité forte exprimée en chlore de l'acide chlorhydrique;

4^o Chlore total.

Dosages effectués sur la solution :

1^o Chlore actif;

2^o Acidité forte exprimée en chlore de l'acide chlorhydrique;

3^o Chlore total.

Les résultats furent les suivants pour le premier traitement :

Traitement à $\frac{N}{2,2}$ %.

Couleur de la laine.: jaune.

Perte en poids au chlorage, sans rinçages ultérieurs :
7,9 %.

Bilan de chlore dans ce traitement :

Chlore introduit :

Chlore actif	2,89 gr.
Chlore de HCl.	0,07 —
TOTAL	2,96 gr.

Chlore dosé après traitement :

Méthode volumétrique :

Chlore actif du vieux bain.	0,205 gr.
Chlore de HCl du vieux bain.	2,008 —
Chlore actif de la laine.	0,368 —
Chlore de HCl de la laine.	0,294 —
TOTAL.	2,875 gr.

Méthode pondérale :

Chlore total du vieux bain	2,460 gr.
Chlore total de la laine	0,496 —
TOTAL.	2,656 gr.

Traitement à $\frac{N}{1,19}$ %.

Couleur de la laine : très jauné.

Perte en poids au chlorage, sans rinçages ultérieurs :
12 25 %.

Bilan de chlore dans ce traitement :

Chlore introduit :

Chlore actif	5,060 gr.
Chlore de HCl.	0,167 —
TOTAL.	5,227 gr.

Chlore dosé après traitement :

Méthode volumétrique :

Chlore actif du vieux bain	0,440 gr.
— de HCl du vieux bain	3,802 —
— actif de la laine	0,644 —
— de HCl de la laine	0,332 —
TOTAL	5,218 gr.

Méthode pondérale :

Chlore total du bain	3,879 gr.
— total de la laine	1,131 —
TOTAL	5,010 gr.

De ces deux exposés, il ressort que le chlore total retrouvé est inférieur de 5 % environ à la quantité introduite. Cette différence représente la perte résultant du transvasement.

En outre, la valeur donnée comme chlore actif exprime un pouvoir oxydant qui n'est pas forcément dû à du chlore mais peut résulter, au moins en partie, de la présence de composés libérant facilement de l'oxygène et donnant la réaction amido-iodurée. Le fait que les résultats obtenus par la méthode volumétrique sont légèrement supérieurs à ceux de la méthode pondérale en est une confirmation.

Les premières conclusions relatives à ces bilans de chlore sont donc les suivantes :

1° *Le chlore actif réagit très rapidement dans un sens tel qu'il se transforme en grande partie en HCl.* Ainsi, pour un traitement à $\frac{N}{2,2}$ % de chlore à froid, avec un volume de

bain égal à 100 fois le poids de la fibre, le chlore actif retrouvé, tant dans le bain que sur la laine ne représente plus que 20 % du chlore total qui avait été introduit.

2° *Cette teneur en chlore actif représente le chlore à l'état de chlore dissous par la fibre, de chlore substitué mais*

conservant des propriétés oxydantes et éventuellement exprime le *pouvoir oxydant de composés organiques* possédant cette propriété, s'il s'en est formé.

3° Il semble bien se produire, au contact de la fibre une *action oxydante*, si l'on en juge par la grande quantité de HCl retrouvé après traitement.

Afin d'éclaircir le point particulièrement important pour nous, de la présence de composés oxydants, nous avons étudié les eaux de lavage des laines dont nous venons d'exposer les bilans de chlore.

Dans le traitement à $\frac{N}{1,2}$ % de chlore, la présence du pouvoir oxydant décelable par la réaction amido-iodurée se manifeste aussi longtemps, dans les eaux de lavage, que celle du biuret après concentration. Des vérifications ont porté sur des lavages effectués durant deux mois en changeant l'eau deux fois par jour. Passé ce délai, les réactions sont encore positives.

Il est bien évident que le chlore ou l'acide hypochloreux absorbés par la fibre, si toutefois ce phénomène a existé, ont été éliminés bien avant deux mois de rinçages. Il reste donc à vérifier si l'on a affaire à des amines chlorées ou à des composés organiques oxydants.

Rappelons que les chloramines, qui se rattachent aux composés halogényl-aminés ont été préparées pour la première fois par Würtz (1) par passage d'un courant de chlore dans une solution aqueuse d'amine.

SELIWANOW (2) les envisagea comme des dérivés de l'acide hypochloreux et les nomma composés chlorylés pour les distinguer des composés halogénés au carbone.

La propriété la plus caractéristique des composés halogényl-aminés est leur tendance à redonner l'acide

(1) WÜRTZ, A. (1850), 76, 327.

(2) SELIWANOW, B. (1892), 25, 3618.

hypo-halogéneux. La stabilité de ces composés décroît du chlore à l'iode. Cette propriété fait utiliser ces composés comme agents d'halogénéation, comme il fut montré par SELIWANOW (1), ceux-ci donnant l'acide hypohalogéneux, soit par action d'un alcali, soit par ébullition. Les dérivés iodylés étant moins stables, montrent déjà la présence de IOH libre, en solution aqueuse (2), comme c'est le cas pour l'iodylsuccinimide. Pour le dosage, la mise en liberté du chlore nécessitant une hydrolyse préalable, la méthode suivante a été imaginée par HOOGEWERFF et VAN DORP (3) : dissoudre une quantité fixe du dérivé halogényl-aminé dans la potasse diluée. Ajouter une solution d'iodure de potassium et aciduler par l'acide chlorhydrique dilué. L'iode qui se sépare est dosé volumétriquement par une liqueur titrée d'hyposulfite de soude.

Nous voyons donc, d'après ces propriétés, que si des chloramines ont été formées au cours du chlorage, celles-ci ne réagiront sur l'iodure de potassium qu'autant que le chlore qu'elles recèlent aura été mis en liberté. Il doit donc y avoir à ce moment une relation étroite entre le dosage du pouvoir oxydant et celui du chlore.

Étant donné que nous supposons la présence de composés oxydants autres que les chloramines, la méthode de dosage de celles-ci, proposée par CROSS, BEVAN et BRIGGS (4) ne peut être appliquée (destruction de l'hypochlorite par l'eau oxygénée. Destruction de l'excès d'eau oxygénée par le permanganate de potassium jusqu'à coloration rose et dosage des chloramines par l'iode et l'hyposulfite de soude).

Le pouvoir oxydant fut apprécié en ajoutant à un volume déterminé d'eau de lavage, de l'iodure de potassium, de

(1) SELIWANOW, *B.* (1893), 26, 423.

(2) SELIWANOW, *B.* (1893), 26, 985.

(3) HOOGEWERFF et VAN DORP, *R.* (1887), 6, 378 et (1889), 8, 179.

(4) CROSS, BEVAN et BRIGGS, *loc. cit.*, p. 37.

l'acide chlorhydrique et de l'empois d'amidon. La coloration est très longue à se développer et n'atteint son maximum qu'après plusieurs heures. Le dosage fut alors effectué à l'aide d'une solution $\frac{N}{100}$ d'hyposulfite de sodium.

Les méthodes de dosage du chlore à l'état de traces n'étant pas spécifiques (par exemple la méthode à l'ortho-toïdine (1), il nous a fallu envisager un moyen détourné pour son appréciation. Nous avons ainsi transformé le chlore Cl^2 en ion chlore Cl^- qui fut évalué sous cet état.

La quantité de chlore, de l'ordre de 1 milligramme par litre, ne peut être dosée pondéralement, la précipitation se faisant très mal pour d'aussi petites quantités. Les méthodes volumétriques d'autre part ne permettant pas une telle sensibilité, nous nous en sommes remis à l'appréciation néphélométrique du trouble provoqué par la précipitation en milieu nitrique, en effectuant en même temps, et dans les mêmes conditions, des préparations témoins avec des solutions de teneur connue en ion Cl^- .

Afin d'éviter l'objection possible de la non-précipitation du chlore dans ces conditions, nous avons, au préalable, détruit l'acide hypochloreux par une trace d'eau oxygénée, après avoir vérifié qu'aucune précipitation au nitrate d'argent ne résulte d'une impureté de celle-ci.

Les résultats furent les suivants :

Laine chlorée $\frac{N}{1,19}$ % après deux mois et demi de lavages :

Eaux de lavages :

Chlore par litre. = 0 mgr. 2
Pouvoir oxydant exprimé en chlore par litre . . = 6 mgr. 6

(1) *Standards Methods of water analysis* (N. Y., 1933.)

Laine chlorée $\frac{N}{2,2}$ % après un mois et demi de lavages :

Eaux de lavages :

Chlore par litre = 0 mgr. 3

Pouvoir oxydant exprimé en chlore par litre . = 1 mgr. 6

La quantité de chlore libéré par la laine après deux mois et demi de lavages à l'eau distillée est donc, même en l'admettant exclusivement à l'état de chlore libre ou d'acide hypochloreux, très inférieure à celle qui devrait exister par rapport à la mesure du pouvoir oxydant; d'où nous déduisons qu'il se forme sur la fibre, indépendamment d'amines-halogénées dont l'existence est possible, des composés oxydants autres que ces corps. Nous verrons au chapitre IV comment nous interprétons cette formation, mais nous pouvons déjà constater que les peroxydes : le peroxyde de benzoyle par exemple



donnent dans les mêmes conditions, une coloration bleue dans la réaction amido-iodurée, coloration n'apparaissant pas immédiatement et mettant, par la suite, assez longtemps pour se développer complètement.

§ 6. Coloration des laines chlorées et iodées.

Il ressort de la gamme des traitements que nous venons d'exposer et des halogénations à fond qui sont l'objet du chapitre suivant, que la coloration qui se développe au cours du chlorage varie suivant les conditions de ce chlorage.

Dans le cas d'action du chlore seul, la coloration jaune reste faible au début, puis passe par un maximum et, lorsque la laine présente de grosses modifications dans

ses caractères morphologiques, cette coloration disparaît de plus en plus.

Dans le cas de la laine traitée à l'hypochlorite de sodium neutre, la coloration est semblable à celle due au chlore pour les traitements qui ont été exposés.

La laine traitée par l'hypochlorite de sodium acidifié, comme il a été dit, présente une coloration un peu plus marquée.

Si l'on acidifie la laine au préalable en la plongeant dans une solution acide étendue, elle prend, lorsqu'on l'immerge dans une solution d'hypochlorite de sodium acidifié, une coloration beaucoup plus foncée que les précédentes.

Dans tous les cas, le maximum de coloration atteint est le même; ce qui varie, c'est la rapidité avec laquelle celle-ci prend naissance.

Nous supposons que, lorsque dans un traitement, la laine prend une coloration plus marquée que dans le cas de celui du chlore qui lui correspond, le phénomène est dû à la présence d'oxydes de chlore. Ces oxydes, agissant sur la laine d'une façon plus brutale que le chlore lui-même, provoqueraient de suite la formation de produits colorés (vraisemblablement dérivés de la tyrosine et du tryptophane qui donnent rapidement des produits colorés sous l'action du chlore), alors que dans un traitement plus souple, leur apparition ne se produit que pour des teneurs plus élevées en chlore.

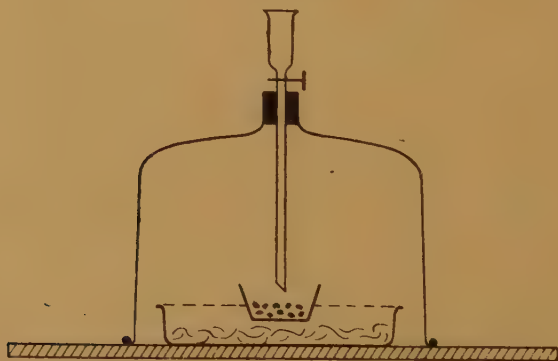
En effet, lors de l'acidification de l'hypochlorite de sodium, il doit se produire de l'anhydride hypochloreux Cl_2O , SPRING ayant constaté la formation de cet oxyde par action du chlore sur un hypochlorite, le chlore mis en liberté en ajoutant HCl doit réagir dans ce sens. D'ailleurs, il se produit au sein même de la solution un changement de coloration, celle-ci virant sur le jaune rouge, ce qui confirme notre point de vue.

Dans le cas d'une laine acidifiée au préalable, l'opération est encore plus brutale et se produit au niveau de la fibre. En outre, il ne faut pas négliger la présence du ClO^2 produit par action de HCl sur le chlorate de soude existant toujours dans la solution, du fait de la rétrogradation inévitable de l'hypochlorite.

La disparition par la suite, de la coloration de la laine, provient vraisemblablement de la solubilisation des produits colorés formés; on constate effectivement le jaunissement de la solution au fur et à mesure que le traitement s'avance.

A titre de vérification, nous avons traité de la laine par une solution aqueuse de ClO^2 préparée comme suit :

Sous une cloche, on place un cristalliseur contenant 500 cm^3 d'eau distillée et 5 grammes de laine. Au-dessus de la solution, on dispose une capsule contenant du chlorate de potassium pur. Avec précaution, on fait couler par l'ouverture, de l'acide sulfurique goutte à goutte. Le bioxyde de chlore formé colore rapidement la laine en une teinte jaune rouge très intense, qui disparaît par la suite.



Ces différents essais permettent de penser que, dans le cas de faibles traitements, la coloration des laines chlorées est due *principalement* aux dérivés oxygénés du chlore

et qu'il est bon de s'en affranchir le plus possible si l'on veut l'éviter.

A noter que le traitement ainsi effectué au ClO^2 donne une laine semblable aux laines chlorées, mais plus cassante. La solution donne la réaction du biuret.

Quant à la coloration des laines iodées, il y a tout lieu de croire qu'elle est due en partie à des phénomènes de fixation d'iode à l'état de solution solide, ainsi qu'à des phénomènes d'absorption. En effet, la coloration est de plus en plus intense quand le traitement augmente et la laine conserve un pouvoir oxydant qui peut être mesuré avec une solution titrée d'hyposulfite de soude. Ainsi, une laine iodée $\frac{N}{10}$ %, rincée quatre jours à l'eau distillée comme il a été exposé et séchée à l'air, contient encore, après dix jours, 0,9 % d'iode actif en opérant le dosage comme il suit :

1 gramme de laine est laissé trois heures dans 10 cm³ d'hyposulfite de soude $\frac{N}{10}$. Après décoloration, le titrage en retour est effectué en présence d'amidon par l'iode $\frac{N}{10}$.

Les traitements à fond à l'iode, qui sont exposés au chapitre III n'entraînant qu'une faible altération de la laine malgré le développement d'une coloration très intense, viennent à l'appui de cette hypothèse, mais font toutefois ressortir une légère combinaison de l'iode.

§ 7. Rôle du soufre dans le chlorage de la laine.

Nous avons vu que la teneur en soufre décroît progressivement à mesure que les traitements deviennent de plus en plus énergiques. En s'attachant uniquement à l'étude de la fibre, nous avons voulu vérifier si le soufre de celle-ci

ne donne pas, par oxydation, des dérivés oxygénés plus solubles. La possibilité de la rupture de la liaison :



a été étudiée par SPEAKMAN (1) qui l'a provoquée sous l'action des réactions suivantes : sulfate d'argent à l'ébullition, sulfite de sodium, vapeur d'eau.

Nous avons, en premier, dosé le soufre sulfurique dans la laine. Pour cela, nous avons négligé les méthodes volumétriques comme celle à la benzidine proposée par MACCHIA (2) et avons adopté le processus suivant :

Attaque de 1 gramme de laine par 100 cm³ d'une solution de potasse caustique à 1 %. Après dissolution, la solution est réduite de 1/3 par évaporation. A ce moment, on acidifie par HCl jusqu'à cessation du précipité et l'on réduit la solution pour qu'il n'en reste plus que 10 à 15 cm³ dans le fond du bécher. Tout le précipité repasse en solution. On étend, précipite par Cl²Ba et termine le dosage.

Les résultats furent les suivants :

		% DE SOUFRE sulfurique
Laine non traitée		0,23
Traitements aux halogènes :		
Chlore $\frac{N}{5}$ %		0,15
Brome $\frac{N}{5}$ %		0,15
Iode $\frac{N}{5}$ %		0,13
Chlore $\frac{N}{10}$ %		0,15
Brome $\frac{N}{10}$ %		0,17
Iode $\frac{N}{10}$ %		0,21

(1). SPEAKMAN, *Nature* (1933), 132, 930.

(2) MACCHIA, *Industria Chimica* (1929), p. 663.

% DE SOUFRE
sulfurique

Traitements aux hyposels acidifiés :

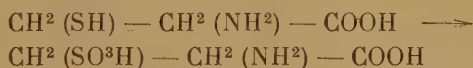
Chlore	$\frac{N}{10}$ %	0,09
Brome	$\frac{N}{10}$ %	0,19
Iode	$\frac{N}{10}$ %	0,23

Laine oxygénée en solution alcaline :

$\frac{N}{5}$ %	0,03
$\frac{N}{10}$ %	0,05

L'acide sulfurique fixé sur la fibre est donc inexistant. Malgré les rinçages à l'eau distillée qui furent effectués sur les laines après traitement, il en resterait certainement s'il s'en était formé. De toute façon, nous en *déduisons que les résultats donnés pour la teneur en soufre total correspondent bien à du soufre organique.*

Nous avons alors vérifié la possibilité d'existence du soufre à l'état de composés oxygénés. Cette hypothèse est tout à fait plausible du fait que la cystéine traitée par l'eau de brome donne de l'ac de cystéique.



Ce dosage fut effectué en dissolvant la laine en liqueur alcaline et en chassant H_2S par acidification. S'il s'est formé des composés oxygénés de la forme :



ils ne seront pas chassés par acidification et resteront dans le vase. En opérant une oxydation nitrique après tout le

départ de H^2S , le soufre restant doit passer à l'état de SO^4H^2 .

L'opération fut ainsi conduite :

Dissolution de 1 gramme de laine dans 100 cm^3 de potasse caustique à 1 %. En acidifiant après évaporation, on retrouve encore des quantités importantes de soufre. Un premier dosage a donné :

$$\text{S} = 0,65 \%$$

mais les résultats sont très inconstants suivant la durée d'ébullition. Il faut en déduire que le soufre de la cystine mise en liberté lors de l'hydrolyse de la laine, ne se transforme pas intégralement en sulfure. Nos observations, à ce sujet, sont d'ailleurs confirmées dans un travail de THOR et GORTNER (1). Pour chasser tout le soufre éliminable à l'état de H^2S , nous avons répété plusieurs fois le traitement avant l'oxydation nitrique, ainsi qu'il suit :

Dissolution alcaline, évaporation de 1/3, acidification, nouvelle dissolution alcaline, etc... Après la troisième opération, le résidu est évaporé presque complètement et oxydé par NO^3H . Après avoir chassé NO^3H par HCl , la précipitation est effectuée comme à l'habitude.

Les résultats furent les suivants :

Soufre oxydé sur laine non traitée . . . = 0,23 %

— — — chlorée $\frac{\text{N}}{5}$ % . . . = 0,37 %

La différence est trop minime pour expliquer les effets produits et nous en tirons cette conclusion importante que *les modifications apportées dans la solubilité, hygroscop-*

(1) THOR et GORTNER, *J. Biol. Chem.*, janvier 1933, p. 383-403.

picité, moindre résistance à l'eau des laines chlorées teintes, ne sont pas dues à une oxydation du soufre sur la fibre même.

§ 8. Remarque sur la réaction du biuret.

Les auteurs de travaux sur le chlorage s'accordent généralement pour affirmer qu'un bon chlorage ne doit pas entraîner de solubilisation de la laine.

Au point de vue de l'interprétation théorique que l'on peut faire du phénomène, cette observation peut avoir une importance capitale. En effet, quelle que soit l'action résultant du chlorage (fixation de Cl ou d'oxygène, etc...), si un traitement modéré n'entraîne aucune solubilisation de la laine, il faut admettre que cette action a lieu sans rompre la chaîne peptide ou que le nombre des ruptures dans chaque molécule est suffisamment réduit pour donner naissance à des produits eux-mêmes d'un poids moléculaire assez élevé pour être insolubles dans l'eau. Une telle action ne peut s'expliquer qu'en admettant que l'halogène agit en profondeur. Par contre, si une solubilisation en résulte, et si cette solubilisation est semblable à celle d'un traitement très poussé, on doit admettre que l'action du chlore s'est effectuée sur un nombre réduit de molécules, mais en produisant un grand nombre de ruptures dans chacune d'elles. La forme la plus adaptée à cette explication est une action en surface.

Pour des traitements à $\frac{N}{20}$ % et $\frac{N}{40}$ %, la réaction du biuret est négative mais, si l'on concentre la solution dans le vide, jusqu'à l'amener à un volume égal au $1/10^e$ de celui qu'il occupait primitivement, cette réaction devient nettement positive, *ce qui démontre que l'action du chlore se produit, au début de l'attaque particulièrement en surface.*

Une autre fraction de la solution à $\frac{N}{20}$ % fut évaporée à sec dans le vide. Le résidu obtenu présente une odeur semblable à celle des produits de concentration dans le vide des traitements poussés. Par contre, la coloration est nettement moins brune; ce qui confirme l'action en surface du chlore sur la laine, la coloration provenant, comme nous le verrons plus loin, en bonne partie de la tyrosine et du tryptophane, alors que la tyrosine n'existe que dans le cortex (1).

§ 9. Essais d'hydrolyse de la laine en vue d'effectuer des comparaisons avec l'action des halogènes.

L'action des oxydants : H_2O_2 et ozone, étant nettement différente de celle des halogènes, particulièrement sur les points suivants : vitesse d'action moindre, rapport entre la quantité de réactif ayant réagi et la quantité introduite bien inférieur à celui qui lui correspond dans le cas d'un halogène, limite d'action elle aussi, considérablement inférieure à celle des halogènes, nous avons voulu vérifier, si le résultat final de cette action des halogènes ne serait pas une hydrolyse.

Nous avons donc effectué quelques essais d'hydrolyse de la laine dans les conditions suivantes :

1° *Hydrolyse acide.* — 10 grammes de laine furent placés dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux avec 700 cm³ de solution d'acide chlorhydrique normal. Ce mélange fut porté à l'ébullition durant 18 heures.

Au bout de ce temps, la laine a complètement disparu.

(1) KING, *Journ. Text. Inst.*, mars 1934, p. 33.

Cette solution servira ultérieurement à des essais de chlorage.

Traitement à l'acide chlorhydrique au taux de $\frac{N}{2,5}$ %.

En respectant les mêmes concentrations et le même mode opératoire que pour l'action des alcalis, exposée ci-après, ce traitement a donné une laine d'aspect légèrement blanchi, et une solution ne donnant pas la réaction du biuret.

2° *Action des alcalis sur la laine.* — Des traitements semblables à ceux des halogènes furent effectués, les uns à froid, les autres à chaud.

La même notation a été appliquée en appelant N l'ensemble de la molécule KOH. Un traitement à $\frac{N}{10}$ % par exemple sera donc effectué avec un poids de $\frac{56}{10}$ % de potasse caustique pure, calculé sur le poids de la laine sèche. Le volume du bain fut maintenu à 1.800 cm³, de même que le temps d'action à 2 heures. La potasse fut évaluée en cm³ de liqueur normale.

Les traitements suivants furent ainsi effectués :

$\frac{N}{2,5}$ %, $\frac{N}{5}$ %, $\frac{N}{20}$ %, $\frac{N}{160}$ % à froid (température ambiante)

et :

$\frac{N}{2,5}$ %, $\frac{N}{20}$ % à 60-62°.

Après chacun d'eux, la laine obtenue fut rincée à l'eau distillée en plusieurs fois, durant 2 jours et, après essorage et séchage à l'air, différents dosages furent effectués.

En outre, la liqueur fut titrée alcalimétriquement (alcalinité libre et alcalinité totale) et le rapport établi entre l'alcalinité libre et l'alcalinité introduite, ainsi qu'entre l'alcalinité totale mesurée après traitement et l'alcalinité introduite.

TRAITEMENTS	RAPPORTS	
	KOH libre après traitement KOH introduite	KOH totale après traitement KOH introduite
A froid $\frac{N}{2,5}$ %	0,76	0,81
— $\frac{N}{5}$ %	0,74	0,80
— $\frac{N}{20}$ %	0,57	0,73
— $\frac{N}{160}$ %	0,34	»
A chaud $\frac{N}{2,5}$ %	0,79	0,88
— $\frac{N}{10}$ %	0,65	0,96

On constate donc qu'une partie de l'alcalinité caustique se carbonate, ou se salifie avec des acides faibles, et qu'une autre partie disparaît, se fixant vraisemblablement sur la fibre.

On constate aussi que les traitements effectués à chaud donnent des chiffres supérieurs à ceux qui leur correspondent à froid.

Pour ce qui nous occupe, remarquons que l'action d'un alcali caustique à froid ou à chaud est tout à fait différente de celle d'un halogène, celui-ci disparaît (de son état libre) dans le traitement, tandis qu'une grande partie de la potasse se retrouve dans le bain après action.

Le tableau suivant résume les résultats des différents dosages qui furent effectués, en rappelant ceux obtenus pour des traitements équimoléculaires au chlore :

		TENEUR EN S			TENEUR EN AZOTE		
		Chlore	Potasse		Chlore	Potasse	
			à froid	à chaud		à froid	à chaud
$\frac{N}{2,5}$	% . . .	3,38	3,51	2,57	16,03	15,98	»
$\frac{N}{5}$	% . . .	3,39	3,64	»	16,44	16,19	»
$\frac{N}{20}$	% . . .	3,64	3,70	3,64	16,43	16,31	16,10
$\frac{N}{160}$	% . . .	3,71	3,75	»	16,44	16,28	»

La modification apportée est ainsi moins considérable dans le cas de la potasse froide que dans le chlore. Par contre, à 60°, elle est plus importante.

Ces résultats sont confirmés par l'essai du biuret effectué dans les bains après traitements, et dont le tableau suivant donne l'exposé :

		CHLORE	POTASSE	
			à froid	à chaud
$\frac{N}{2,5}$	% . . .	Coloration mauve la plus intense de toutes [solution 1].	Solution à peine teintée [solution 4].	Presque aussi intense que (1) [solution 2].
$\frac{N}{5}$	% . . .	Environ la moitié de l'intensité de (2) [solution 3].	Aucune coloration [solution 5].	

Tout ce que l'on peut retenir de cette comparaison est que, dans le chlorage, comme dans l'hydrolyse alcaline, la teneur en azote et en soufre de la laine a tendance à baisser.

Il y a lieu de noter que BARRIT (1) a constaté une légère augmentation de la teneur en azote des laines ayant subi un dégraissage normal ou alcalin. Il se peut fort bien que dans le cas d'un simple dégraissage dans lequel les matières suinteuses agissent comme solution-tampon, une augmentation de la teneur en azote soit constatée et que, par ailleurs, en opérant sur des laines très pures, avec une solution de potasse caustique, le phénomène inverse se produise.

De toute façon, ces différents essais n'ayant pas mis en lumière d'une manière nette les modifications apportées à la fibre par l'action des halogènes, il a été effectué des traitements très poussés qui sont exposés dans la troisième partie.

(1) BARRIT, *J. Soc. Chem. Ind.* (1928), 48, p. 69-72 T.

CHAPITRE III

Devant l'impossibilité de tirer une conclusion ferme des travaux précédents, nous avons effectué des traitements aux halogènes en en faisant agir un grand excès. Nous avons ainsi pu constater la différence d'action entre chlore et brome d'une part et iode d'autre part. Les produits de solubilisation furent étudiés en vue de les comparer aux produits d'hydrolyse de la laine.

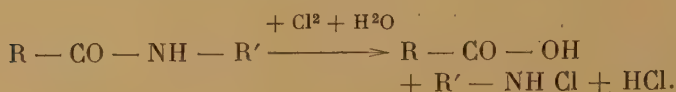
§ 1. Action du chlore sur la laine au taux de 76 % en poids.

Le but de cette recherche est de vérifier si, à l'aide d'une quantité calculée de chlore, on n'arrive pas à une solubilisation totale de la laine, ce qui serait en faveur de la théorie d'hydrolyse.

Notons d'abord que la quantité d'azote aminé est peu importante et est donnée par TROTSMAN (1) comme étant de 0,7 %. Si l'on admet le dédoublement par hydrolyse, nous aurons formation d'amines libres, lesquelles, comme nous l'avons vu page 85 donneront immédiatement naissance à des dérivés qui seront en premier monosubstitués à l'azote.

(1) TROTSMAN, *J. Soc. Chem. Ind.*, sept. 1924, p. 293 T.

A un atome d'azote correspondront donc deux atomes de chlore suivant la réaction :



La laine sur laquelle nous expérimentons contient 16,4 % d'azote, mais tout l'azote ne se trouvant pas dans la liaison :



et pour tenir compte de la quantité d'azote aminé, nous avons adopté, pour un premier essai, le chiffre conventionnel de 15 % auquel correspond 76 % de chlore.

Un tel traitement étant irréalisable d'une seule fois, nous avons adopté l'artifice suivant :

Mêmes conditions générales que les expériences précédentes :

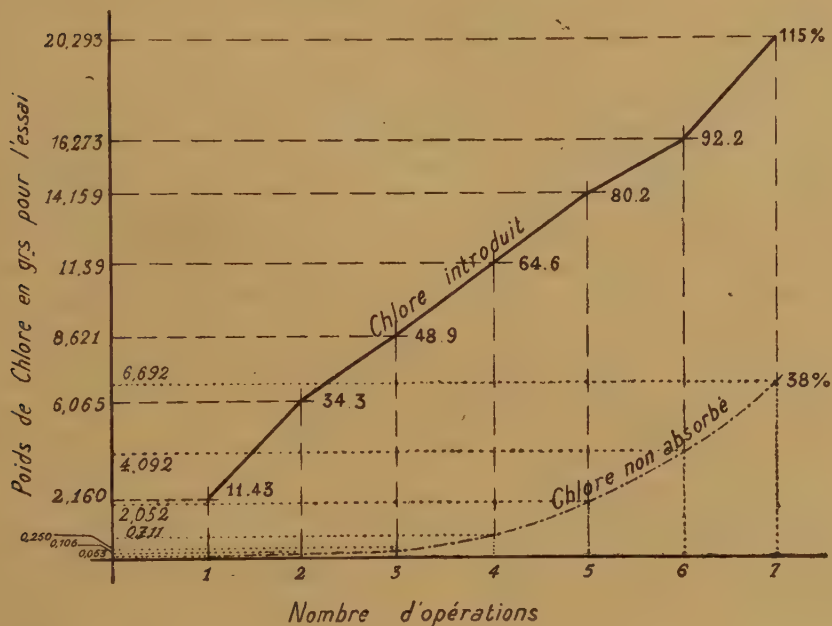
20 grammes de laine correspondant à 17 gr. 64 de laine sèche. Volume du bain = 1.800 cm³.

Une première action fut effectuée en dissolvant du chlore dans un litre du bain et en l'ajoutant ensuite après en avoir effectué le dosage. Après quelques heures d'action, le bain est séparé de la laine, titré, rechargé en chlore par barbotage, titré à nouveau et réintroduit dans le traitement, ceci autant de fois qu'il a été nécessaire à l'obtention d'une teneur de 76 % en chlore ayant réagi. En fait, le résultat se trouva être de 77 %.

Ci-contre le graphique de titration des bains. La courbe supérieure figure le chlore introduit, la courbe inférieure le chlore non absorbé.

Il montre que le chlore, très vite absorbé au début, réagit de moins en moins au fur et à mesure que le traitement se prolonge. Ceci réfute l'hypothèse d'une décomposition catalytique du ClOH formé par la laine.

Cette hypothèse a été avancée particulièrement par RUSSINA (1) qui admet qu'une grande partie du chlore disparaît par transformation en acide chlorhydrique et que la laine chlorée, se laissant toujours chlorer à nouveau, celle-ci agit sur le bain de chlore, non comme un réducteur, mais comme un catalyseur.



Si la kératine agissait ainsi sur les bains de chlorage, rien n'expliquerait que, pour des chlorages effectués jusqu'à 30 % de chlore du poids de la laine, la quantité de chlore actif restant dans le bain est insignifiante par rapport au chlore introduit et de l'ordre de 1 % tandis que, par la suite, la teneur en chlore n'ayant pas réagi croît rapidement, pour atteindre plus de 30 % dans le cas d'un traitement effectué à 115 % de chlore du poids

(1) RUSSINA, *loc. cit.*, p. 41.

de la laine. *Il semble bien plutôt qu'il se produit une saturation de la fibre en chlore ou en oxygène*, ce qui n'exclut pas totalement l'hypothèse d'une *décomposition catalytique*, mais qui serait limitée à la partie externe de la fibre et due, soit aux impuretés de celle-ci, soit à l'augmentation de surface causée par la présence des écailles et par les érosions dont elles doivent être couvertes.

En fin d'opération, on obtient, non pas dissolution totale de la laine, mais disparition de 40 % du poids de celle-ci. Le produit obtenu est blanc crème. floconneux, friable, insoluble dans l'eau, mais soluble dans une solution très diluée de carbonate de soude.

Nous avons d'abord supposé que l'acide chlorhydrique formé s'oppose à la solubilisation, mais nous verrons par la suite que cette hypothèse n'est pas exacte (chap. IV, p. 130).

La poudre de laine obtenue, traitée 12 heures par le formol à 40 % n'est plus entièrement soluble dans les solutions de carbonate de soude.

L'emploi du formol, dans les chlorages industriels, est connu de longue date. D'abord breveté par LUMMPS (1) comme adjuvant aux bains de chlorage, son influence a été reconnue négligeable par la suite. Sur la laine n'ayant subi aucun traitement, il augmente la résistance à l'hydrolyse alcaline comme il fut montré par KANN (2), la combinaison laine-formol étant malgré cela facilement dissociable sous l'action des acides. Dans le cas des laines altérées au chlorage, il a été recommandé comme susceptible d'augmenter leur solidité. L'essai réalisé précédemment sur laine chlorée à 76 % semble bien montrer que *l'action du chlore au point de vue qualitatif, dans un traitement très*

(1) LUMMPS, B. P. 13088, 1911.

(2) KANN, Journ. Soc. chem. Ind. (1914), 33, 251.

poussé, est semblable à celle produite par une action ménagée, le formol ayant produit les mêmes effets dans les deux cas. Nous étions déjà arrivés à la même conclusion en étudiant la réaction du biuret.

Dans le cas de laine non chlorée, il semble que seuls les groupes amino-libres soient susceptibles de réagir avec le formol pour donner une anhydroformaldéhyde amine :



Cette formation d'imine aldéhydique expliquerait facilement une diminution dans la solubilité de la laine, mais non une augmentation de la résistance à l'hydrolyse alcaline. C'est sans doute ce qui a conduit SPEAKMAN à admettre la forme de condensation exposée à la première partie, page 33. Dans le cas de la laine chlorée, si, comme nous le supposons dans la quatrième partie, il se forme particulièrement des hydroxylamines substituées ou des oximes s'oxydant immédiatement, et une hydrolyse simple donnant des dérivés aminés, seuls ceux-ci réagiraient avec le formol pour donner soit directement, soit en passant par l'hydrolyse de l'alcoylhalogénamine formée, l'anhydroformaldéhyde amine de la réaction précédente.

On aurait :



ou :



On s'expliquerait ainsi que le traitement par le formol de la laine chlorée à fond n'en insolubilise qu'une partie vis-à-vis des solutions très diluées de carbonate de soude, cette insolubilisation ne se portant que sur les groupes aminés, à l'exclusion des composés azotés plus oxygénés. Toutefois, il y a lieu de remarquer que les anhydrofor-

maldéhydes amines sont souvent des produits condensés, très complexes et que c'est peut-être à cette propriété qu'il faut attribuer l'insolubilisation partielle constatée dans les solutions de carbonate de soude.

Le dosage d'azote sur la laine chlorée à 76 % a donné comme résultat = 12,05 %, ce qui confirme que la teneur en azote décroît de plus en plus avec l'importance du chlorage.

En résumé, et contrairement à ce que nous supposions avant d'entreprendre cet essai, la laine n'est pas entièrement solubilisée par un traitement à 76 % de chlore et, dans ce but, nous avons effectué des traitements plus prononcés en faisant barboter à refus durant plusieurs semaines un courant de chlore, dans un flacon contenant 20 grammes de laine et 1.800 cm³ d'eau.

§ 2. Examens en lumière polarisée des lyses de chlorage et bromage à fond.

Afin de mieux suivre la marche du chlorage, la solution fut examinée plusieurs fois en lumière polarisée, après avoir chassé l'halogène par barbotage d'air. Les résultats étant positifs, nous avons appliqué la même méthode pour le traitement à fond au brome et, pour faire une comparaison avec les produits d'hydrolyse, une attaque de laine par KOH fut étudiée de la même façon.

Tous les résultats sont valables pour un tube d'observation de 0 m. 50 de longueur, et examen en lumière de sodium. La température a été choisie égale à 20°.

L'examen en lumière polarisée, des liqueurs du chlorage, ne semble pas avoir été effectué jusqu'alors.

Léo VIGNON (1) a étudié l'action, sur la lumière pola-

(1) L. VIGNON, *loc. cit.*, p. 18.

risée, de la fibroïne mise en solution chlorhydrique, mais ne donne aucun résultat ni pour la kératine, ni pour les lyses provenant du chlorage.

D'après Léo VIGNON, le pouvoir rotatoire spécifique de la fibroïne serait de :

$$[\alpha]_D = -40^\circ.$$

Cette valeur se rapporte à la fibroïne sèche et est déduite des résultats obtenus dans ses solutions.

Rappelons que l'on nomme pouvoir rotatoire spécifique d'une solution la valeur :

$$[\alpha]_D = \frac{\alpha}{lc}.$$

Dans laquelle α est l'angle de rotation du plan de polarisation de la lumière, exprimé en degrés et fractions décimales de degrés, l , la longueur utile du tube d'observation exprimée en décimètres et c la concentration de la substance active en grammes par 100 cm³ de solution.

A) CHLORAGE A FOND.

En opérant comme il vient d'être dit à la page précédente, nous avons obtenu les lectures suivantes exprimées en degrés et minutes :

1°)	— 0°21'
2°)	— 1°
3°)	— 1°45'
4°)	— 1°50'

Si l'on prolonge l'action, la laine qui se trouvait partiellement en surface, tombe au fond petit à petit, mais la lecture polarimétrique sur la solution reste inchangée.

Si l'on effectue un calcul approximatif du pouvoir rota-

toire de la solution de la partie soluble dans un chlorage à fond dans les conditions précédentes, on trouve que la perte étant d'environ 50 %, soit 8 gr. 3 pour 1.800 cm³, ce pouvoir rotatoire spécifique est égal à :

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{1,83}{0,46 \times 5} = - 0^{\circ},79.$$

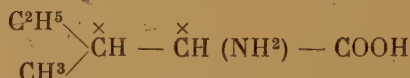
Cette valeur se rapporte à des conditions bien définies, car il y a lieu de tenir compte que l'action des amino-acides, sur le plan de polarisation, est généralement exaltée lorsque ceux-ci sont observés en solution chlorhydrique. Ainsi : l'alanine donne les valeurs suivantes :

en solution aqueuse	+ 2°7
en solution chlorhydrique.	+ 10°4

la *d* valine donne :

en solution aqueuse.	+ 6°42
en solution chlorhydrique	+ 28°8

L'isoleucine ou acide α amino-sec-butylacétique de formule :



donne en solution aqueuse $[\alpha]_D = + 9^{\circ} 7$ et en solution chlorhydrique $+ 36^{\circ} 8$.

B) BROMAGE A FOND.

A un traitement à 76 % de chlore correspond un traitement à 171 % de brome soit 30 grammes pour 17 gr. 64 de laine.

Nous avons, en quatre fois, introduit 10 grammes de brome pour en avoir un grand excès.

Les lectures polarimétriques furent les suivantes :

1^o) 10 gr. de brome; 5 heures d'action . . = — 0°50'

2^o) + 10 gr. de brome et 10 heures d'action . = — 1°40'

Après un repos d'une nuit. = — 1°52'

3^o) + 10 gr. de brome et 24 heures d'action . = — 1°52'

4^o) + 10 gr. de brome et 24 heures d'action . = — 1°52'

Après la deuxième adjonction de brome, la lecture ne change pas, mais la laine se désorganise de plus en plus et tombe au fond du vase. Après 6 jours d'action, le mélange est filtré. On obtient ainsi un produit jaune rouge, de la teinte de l'eau de brome, se prenant en masse au cours du séchage à l'air. Le brome fut immédiatement chassé par barbotage d'air durant 8 heures et la solution conservée.

C) TRAITEMENT A 76 % DE CHLORE A L'HYPOCHLORITE
DE SODIUM NEUTRE.

L'hypochlorite de sodium neutre fut préparé comme il a été indiqué à la deuxième partie. Une quantité correspondant à 76 % de chlore actif fut utilisée suivant le mode habituel (20 grammes de laine pour un volume de bain de 1.800 cm³, durée 2 heures).

La laine fut séparée de la liqueur de traitement et lavée durant plusieurs jours. Au lavage, elle abandonne des produits colorés et sa teinte jaune s'éclaircit. Les produits colorés ainsi éliminés le sont, soit du fait de leur relative solubilité, soit par dédoublement au cours du lavage.

La mesure du pouvoir rotatoire de la solution donne une lecture de — 1° 25, pour un tube de 0 m. 50.

Cette lecture est inférieure à celles obtenues dans les chlorages à fond, mais il y a lieu de remarquer que, dans

le cas actuel, l'action a été limitée à 76 % de chlore actif introduit et n'a pas été poussé jusqu'à 76 % de chlore actif ayant réagi.

Des résultats précédents, nous déduisons que :

1° *L'action solubilisante du brome sur la laine est la même que celle du chlore pour des traitements poussés à fond.*

2° *Le chlore en excès n'agit pas sur le pouvoir rotatoire des produits de solubilisation de la laine par chlorage.* Ceci fut vérifié en effectuant de nouvelles mesures polarimétriques sur la solution donnant — 0° 21. Après barbotage prolongé de chlore, cette déviation fut trouvée inchangée.

3° *Dans des traitements poussés, l'halogène agit en profondeur.* En effet, si l'action n'était que progressive, on n'obtiendrait pas rapidement un maximum de déviation, puis maintien de cette déviation, alors que la laine continue à se désorganiser en changeant d'aspect.

§ 3. Iodage à fond.

L'iode n'étant que très peu soluble dans l'eau, il fallut envisager un moyen détourné pour effectuer un tel traitement.

Trois procédés furent utilisés :

1° Précipitation colloïdale d'iode dans l'eau, l'iode étant ajouté en solution alcoolique.

2° Traitement par une solution d'iode dans une solution aqueuse de KI.

3° Traitement par une solution alcoolique d'iode.

Ces traitements furent effectués à 272 % d'iode correspondants ainsi à 76 % de chlore. Le volume fut maintenu à 1.800 cm³ pour 20 grammes de laine.

Dans le traitement 1, l'iode fut dissous dans un volume

d'alcool correspondant à 25 % environ du volume total, et ajouté petit à petit pour éviter une précipitation massive.

Dans le traitement 2, l'iode fut dissous dans son poids d'iodure de potassium.

Dans le traitement 3 (solution alcoolique d'iode), il fut utilisé de l'alcool à 96°.

Le tableau suivant donne les observations après 6 jours d'action :

	I IODE PRÉCIPITÉ de sa solution alcoolique	II IODE DISSOUS en solution aqueuse de KI	III IODE en solution alcoolique
Couleur des solutions . . .	←	Très brune.	→
Couleur de la laine	Un peu plus claire que II.	La plus foncée (brun intense).	Nettement plus claire que I.
Aspect de la laine	←	Non désorganisé.	→
Examen microscopique après quelques lavages.	←	Écailles non altérées.	→

Ces traitements montrent d'une façon indiscutable que, si le chlore et le brome ont une action similaire, l'iode n'a qu'une action très limitée ; les écailles de la laine n'ayant même pas disparu après 6 jours d'action.

Comparaison entre la solubilité des laines chlorées bromées et iodées à fond.

Cette comparaison fut réalisée à l'aide d'une solution de carbonate de soude à 1 %.

Voici les résultats obtenus :

	CHLORÉE	BROMÉE	IODÉE
<i>Solubilité à froid</i>	Totale et rapide.	Partielle et lente	Néant.
<i>Solubilité à température de 90°.</i>		Totale, mais la solution reste louche.	Légère décoloration, mais pas d'altération.
<i>Solubilité à l'ébullition. . .</i>		La solution s'éclaircit.	La coloration jaune s'atténue considérablement et la laine prend un aspect visqueux, mais n'est pas désorganisée.

La laine ne subit donc qu'une faible attaque sous l'action de l'iode et *il faut admettre que celui-ci se fixe à la fois par adsorption et à l'état de solution solide*. On doit reconnaître, toutefois, que la coloration jaune ne disparaît pas complètement par des lavages prolongés avec eau distillée, solutions concentrées de KI et alcool à 96°. Il est difficile d'admettre que le partage s'effectue alors uniquement suivant les solubilités réciproques de l'iode dans les différents systèmes et il faut plutôt voir là une *légère fixation d'iode à l'état de polyiodures colorés par exemple*. Rappelons à ce sujet que les iodamines sont généralement jaunes ou rouges et qu'une solution de tryptophane, sous l'action de l'iode, donne un précipité brun rouge.

§ 4. Suite des essais de solubilisation totale de la laine par chlorage.

a) CHLORAGE EN DEUX FOIS.

Afin de vérifier si un chlorage en deux fois n'augmente pas la solubilisation de la laine, un nouveau traitement à fond fut effectué, dont la solution donne une déviation polarimétrique = $-1^{\circ}56$. Le résidu simplement égoutté fut traité à nouveau avec 1.500 cm³ d'eau distillée en faisant barboter dans le mélange un courant de chlore.

Dans ce deuxième traitement, la laine se désorganise à nouveau, se transformant en une pâte qui s'agglomère facilement, mais la solubilité ne paraît pas sensiblement augmentée. Toutefois, la nouvelle lecture polarimétrique, imputable à la solution entraînée par la laine chlorée et à la dissolution possible d'une nouvelle fraction, fut de $-0^{\circ}29'$.

b) CHLORAGE A CHAUD.

Pour plus de certitude sur la non solubilité totale de la laine par chlorage, nous avons effectué un traitement à chaud ainsi conduit :

Chauffage au bain-marie à température de 40° et barbotage d'un courant de chlore. L'attaque est rapide, la coloration jaune se développant rapidement disparaît bientôt. On obtient en fin d'opération un produit blanc (le plus blanc de tous ceux obtenus), se précipitant au fond du ballon.

Nous attribuons cette absence de coloration à une meilleure solubilisation des produits jaunes formés à la faveur de l'élévation de température.

De toute façon, là encore, la complète solubilisation ne

fut pas atteinte et nous sommes obligés de conclure, contrairement à Léo VIGNON que le chlorage à fond de la laine n'entraîne pas son entière dissolution, tout au moins dans le cas où le rapport : $\frac{\text{laine}}{\text{eau}}$ est égal à 1 %.

§ 5. Étude polarimétrique de la dissolution d'une laine par la potasse caustique.

Comme nous l'avons annoncé au début de ce chapitre, cet essai fut effectué en vue de vérifier s'il n'y a pas similitude d'action avec le chlorage.

Les quantités habituelles furent utilisées : 20 grammes de laine pour un volume total de 1.800 cm³. 150 cm³ de potasse caustique à 36° Bé furent introduits par fractions de 25 cm³. Une température de 40° fut nécessaire à l'attaque; les lectures successives furent les suivantes, en opérant dans les conditions de la page 106.

25 cm ³ de potasse à froid	= —	0°02'
Puis en chauffant à 40°	= —	0°20'
Par adjonctions successives de 25 cm ³ . . .	= —	0°50'
—	= —	1°10'
—	= —	1°20'
—	= —	1°20'
—	= —	1°38'

A ce moment, la laine est complètement dissoute et les produits obtenus ont un pouvoir rotatoire inférieur à ceux provenant du chlorage.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DES SOLUTIONS DE CHLORAGE A FOND. COMPARAISON AVEC LES CONSTITUANTS DE LA LAINE, CHLORÉS EN SOLUTION AQUEUSE

Pour effectuer ce travail, un poids de 80 grammes de laine fut immergé dans un volume d'eau de 5 litres et un barbotage de chlore eut lieu journellement durant deux semaine et demie. Comme pour les traitements précédents, la laine se colore petit à petit en jaune terne, puis se rassemble en haut du flacon. L'intensité de la coloration passe, par un maximum et décroît ensuite peu à peu, au fur et à mesure que la laine se désorganise. Enfin la laine réduite en fibrilles tombe au fond du flacon où elle devient bientôt pulvérulente.

Après séparation de la liqueur, la masse résiduaire fut chlorée à nouveau par barbotage de chlore dans sa suspension aqueuse.

§ 1. Caractérisation de la chloramine.

Le premier bain de chlorage présente une forte odeur de chlore et de chloramine NH^2Cl . La présence de chloramine a déjà été signalée par FEIBELMAN (1) qui, dans son

(1) FEIBELMAN, *Mell. Text.* (1929), p. 724-725.

exposé du chlorage technique par l'activine (paratoluène-sulfochloramide sodée) mentionne que, dans le cas d'utilisation de vieux bains, il se forme à la longue de la chloramine.

Nous avons estimé que la caractérisation de la chloramine par son odeur, n'est pas un moyen suffisant et nous nous sommes proposés de la mettre en lumière d'une façon plus précise.

Nous avons d'abord tenté une séparation à l'éther. MARKWALD et WILLES (1) ont déterminé le coefficient de partage de la chloramine dans le système éther-eau et l'ont trouvé égal à 1. Par ce procédé, on extrait de la solution une partie de la chloramine et la presque totalité du chlore libre, comme on le constate par le déplacement de la coloration verte, qui passe de la solution aqueuse à l'éther. Malheureusement, en évaporant le solvant sous le vide il se produit bien un départ très rapide du chlore, mais la chloramine, certainement en faible quantité, passe aussi à la distillation. En fin d'opération, quelques gouttelettes adhérant à la paroi du flacon donnent la réaction amido-iodurée sans qu'il soit possible de l'attribuer à la chloramine seule.

Nous estimons que la chloramine ne peut se former qu'en faible quantité. En effet, étant donné que nous sommes en milieu acide, la liqueur de traitement étant fortement chargée en HCl pour de forts chlorages, la formation de chloramine ne peut s'effectuer que dans de mauvaises conditions, à partir de l'ammoniaque naissant libéré dans le dédoublement aldehydique des α amino-acides, comme nous le verrons page 127.

Nous avons d'ailleurs effectué quelques vérifications

(1) MARKWALD et WILLES, *B.* (1923), 56, p. 1319.

se rapportant à la réaction amido-iodurée qu'on obtient dans ces conditions :

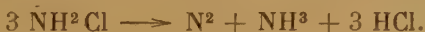
1^o Extraction par l'éther de l'eau de chlore;

2^o Extraction par l'éther d'une solution ammoniacale étendue dans laquelle on a fait agir un courant de chlore;

3^o Extraction par l'éther d'une préparation de chloramine, suivant la méthode utilisée par RASCHIG (1) (hypochlorite neutre étendu alcalinisé par l'ammoniaque).

Dans la première extraction, après évaporation sous vide du solvant, les quelques traces d'humidité qui demeurent donnent la réaction amido-iodurée, ce qui démontre, dans notre cas, l'impossibilité de séparer ainsi d'une façon totale, chlore et chloramine. Les deux autres solutions, donnent la même réaction, mais l'odeur de chloramine, qui se remarque, comme nous l'avons dit, dans les liqueurs de traitement, y est bien caractéristique, particulièrement dans la troisième.

Pour mettre en évidence la chloramine, nous nous sommes basés sur le fait qu'elle distille dans le vide sans décomposition et que, en présence d'un alcali elle se décompose pour donner de l'ammoniaque suivant la réaction :



L'essai fut ainsi réalisé : immédiatement après avoir arrêté un traitement de chlorage à fond (à cause de l'instabilité de la chloramine $\text{NH}^2\text{-Cl}$) la solution fut filtrée et distillée dans le vide en recueillant le premier tiers. Au cours de cette opération, la solution étant fortement acide, ne peut libérer de NH^3 au cas où il en existerait sous forme de chlorhydrate. Seuls, la chloramine et le chlore passent à la distillation (négligeons pour l'instant la présence des aldéhydes). Nous avons d'ailleurs vérifié que, dans les

(1) RASCHIG, *Chem. Zeit.* (1907), p. 926.

conditions de l'essai précédent, et avec une solution contenant 3 cm³ d'acide chlorhydrique à 22° Bé et 0 gr. 3 de chlorhydrate d'ammoniaque pour 100 cm³ (ces concentrations étant de l'ordre de celles que l'on peut trouver dans un chlorage à fond), celui-ci n'est pas entraîné à la distillation.

Après alcalinisation par la potasse caustique et chauffage, les vapeurs qui se dégagent décèlent au tournesol la présence d'ammoniaque, *ce qui confirme l'existence de chloramine simple, qui avait été annoncée, et dont nous avons remarqué l'odeur dans les bains de chlorage.*

Avons-nous affaire à la mono-chloramine ou à la dichloramine ou à un mélange des deux ? Nous n'avons pas poussé plus loin notre investigation. D'ailleurs, l'action du chlore sur les solutions aqueuses d'ammoniaque n'a pas encore été définie d'une façon absolue. NOYES (1) admet que dans cette réaction, il se forme probablement des produits de substitution du genre mono et dichloramine



produits instables dont le stade final d'évolution est l'azote.

§ 2. Caractérisation des aldéhydes.

Dans le premier bain de chlorage présentant une forte odeur de chlore et de chloramine NH^2Cl , le chlore fut chassé par barbotage d'air. Après cette opération, une odeur d'aldéhydes ou d'alcools aliphatiques est nettement perceptible. La solution fut alors neutralisée avec une solution de carbonate de soude, jusqu'au virage de l'hélianthine et les fractions suivantes furent séparées par distillation.

(1) NOYES, *Journ. Am. Soc.* (1920), 42, p. 2173, et *Bull. Soc. chim.* (1924), [4], 35, p. 425.

Distillation de 500 cm³ de bain neutralisé et volume porté à 750 cm³ :

1 ^{re} fraction	50 cm ³
2 ^e —	75 cm ³
3 ^e —	125 cm ³
4 ^e —	125 cm ³

L'odeur très marquée dans la fraction 1 décroît pour devenir négligeable dans la 4^e fraction.

Le résidu non distillé fut évaporé à sec sous vide. Il est à noter que la solution de chlorage se colore un peu dès qu'on la porte à 50° et que cette coloration va croissant au fur et à mesure que la distillation s'avance. Ce changement de coloration doit être imputable à la tyrosine qui doit s'oxyder à la façon des phénols qui noircissent en vieillissant. On obtient finalement un produit brun contenant une forte proportion de cristaux de chlorure de sodium noyés dans une masse gélatineuse très adhérente.

La recherche des aldéhydes dans la première fraction de distillation fut effectuée par le réactif classique au bisulfite de Rosaniline préparé comme il suit :

Solution de Fuchsine au 1/1000 ^e dans l'alcool à 96°	30 cm ³
Bisulfite de soude à 36° Bé	15 cm ³
Eau	30 cm ³

agiter, laisser reposer 1 heure et ajouter :

Acide sulfurique au 1/3	15 cm ³
-----------------------------------	--------------------

compléter ensuite à 250 cm³ avec de l'alcool pur à 50°.

L'essai est ainsi conduit : 10 cm³ de solution à étudier + 4 cm³ de réactif; attendre 20 minutes pour évaluer la coloration.

Dans le cas présent, la réaction fut positive montrant nettement la présence d'aldéhydes dans les bains de chlorage, pour des traitements énergiques.

Le traitement à 76 % d'hypochlorite de sodium neutre détermine lui aussi la formation des produits aldéhydiques.

La même recherche fut effectuée sur le bain de bromage à fond, après avoir chassé le brome par barbotage d'air. On obtient ainsi avec une intensité un peu moindre que pour le chlore la même odeur. *Ceci confirme d'une façon particulièrement probante, la similitude d'action du chlore et du brome, alors que l'iode se comporte différemment.*

Si l'on effectue la distillation sans neutralisation préalable on obtient des produits présentant sensiblement la même odeur. Un peu d'acide chlorhydrique passant au cours de la distillation, les fractions obtenues donnent un très léger précipité par le nitrate d'argent. Il nous a semblé utile de rechercher la présence d'acide cyanhydrique dans les produits de tête.

§ 3. Caractérisation de l'acide cyanhydrique.

La recherche fut effectuée par la méthode classique, en évaporant la solution au bain-marie en présence de quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque et en ajoutant du chlorure ferrique après avoir repris par un peu d'eau. Quoique n'accusant que des traces de cyanures, la réaction est positive montrant ainsi qu'une très faible fraction d'azote vraisemblablement aminé a évolué dans ce sens.

La lysine, dont une des propriétés connues est de donner par oxydation permanganique de l'acide cyanhydrique, de l'acide oxalique et de l'acide glutarique pourrait très bien intervenir dans cette formation.

Dans le cas de l'oxydation sous l'action du permanganate de potassium, il faut admettre que plusieurs molécules

de lysine réagissent et qu'on a en outre formation de dérivés ammoniacaux pour concevoir le système suivant :



donnant :



Il est possible que, dans le cas actuel (eau de chlore), cette réaction s'opère avec un rendement faible en HCN.

De toute façon, il y a lieu de noter que dans le chlorage à fond de la laine, de faibles quantités d'acide cyanhydrique prennent naissance.

§ 4. Étude de l'extrait sec des solutions de chlorage.

L'important résidu brun, présentant une odeur difficile à définir mais rappelant les extraits solides de viande et devenant rapidement désagréable, fut purifié une première fois, en effectuant des lavages grossiers à l'alcool à 75°. On sépare ainsi la majeure partie des sels minéraux et l'alcool est évaporé, donnant comme résidu une masse brun foncé, hygroscopique, à forte odeur.

La séparation des constituants de cette masse fut effectuée par dissolution fractionnée dans de l'alcool éthylique de plus en plus mélangé d'eau. Les extractions suivantes furent ainsi successivement opérées, en laissant la dissolution s'effectuer durant plusieurs jours et en évaporant ensuite le solvant : alcool absolu, alcool à 90°, alcool à 75°.

La première masse obtenue répond à la définition qui en a été donnée par KNETCH : réaction acide et dégagement d'une odeur âcre puis de corne brûlée, par combustion. Afin de vérifier si au cours de l'évaporation à sec dans le vide, il ne se produit pas une modification des composés

existant initialement dans la lyse de chlorage à fond, nous avons effectué différentes comparaisons en utilisant la réaction du biuret sur un bain de chlorage à $\frac{N}{1,19}$ %, sur une lyse de chlorage à fond et sur les produits d'extraction alcoolique. On constate que la réaction la plus accusée est donnée par le bain de chlorage à $\frac{N}{1,19}$ %, ce qui indique d'abord que la coupure de la chaîne peptide des produits solubilisés se poursuit dans la solution même, si l'on accentue la valeur du traitement. Les produits d'extraction alcoolique, ne donnent plus la réaction du biuret, ce qui montre que des modifications importantes se sont effectuées sur les constituants de la lyse durant l'évaporation à sec. L'intérêt de ces produits d'extraction est ainsi considérablement diminué.

La fraction extraite à l'alcool absolu et surtout celle plus abondante qui résulte de l'extraction à l'alcool à 90° est hygroscopique, à forte réaction acide et cristallisé à la longue dans son eau d'absorption, en fines aigrettes.

Acidité. — Remarquons que, avant évaporation, la solution avait été neutralisée au carbonate de soude jusqu'à suppression de l'acidité minérale forte. Il s'est donc formé, au cours de la concentration sous vide, de l'acide chlorhydrique libre. Ce phénomène est extrêmement important car il correspond à la propriété des halogénylamines de se scinder par chauffage en amines et acide hypochloreux comme il a été exposé page 86. L'acide hypochloreux conduisant finalement à l'acide chlorhydrique.

Présence de chlorhydrate d'ammoniaque. — Dans la fraction extraite à l'alcool à 90°, le chlore total fut dosé et trouvé égal à 16 %.

Si l'on neutralise une solution de la même fraction alcoolique en ajoutant un petit excès de potasse caustique, il se dégage immédiatement à froid de l'ammoniaque. Les peptides donnent cette réaction mais avec des quantités plus importantes de potasse, en chauffant, et l'évolution du phénomène n'est pas aussi rapide.

Par ailleurs, l'ion Cl^- précipitant immédiatement sous l'action du nitrate d'argent, nous en déduisons que ces produits d'extraction alcoolique contiennent du chlorhydrate d'ammoniaque. La teneur en chlore dans ce corps étant considérable (65 % environ), on voit qu'une teneur de 24 % en chlorhydrate d'ammoniaque dans la fraction extraite à l'alcool à 90° est suffisante pour révéler à l'analyse une teneur en chlore, sur l'ensemble, de 16 %, comme nous l'avons constaté.

Nous pensons donc que le résidu extrait à l'alcool à 90° ne contient plus d'amines halogénées, qui ont été détruites au cours de l'évaporation à sec mais plutôt de l'acide chlorhydrique libre et du chlorhydrate d'ammoniaque.

Pouvoir oxydant. — Ce résidu possède tel qu'il se présente avec un excès d'acide chlorhydrique, un pouvoir oxydant vis-à-vis du réactif amido-ioduré. L'étude de ce pouvoir oxydant a été développée précédemment (p. 87).

§ 5. Remarque sur le résidu de laine non attaqué au chlorage.

L'attaque des 80 grammes de laine a donné un résidu dont le poids, après séchage prolongé à l'air est de 34 grammes. Le rendement est donc de 42,5 %. Contrairement à la laine chlorée à 76 % qui donne une masse floconneuse, d'un blanc légèrement jaunâtre, ce produit s'agglomère au séchage à l'air libre pour donner un gâteau dur, pré-

sentant un aspect de gaufrette fourrée, de teinte vert d'eau devenant brune à la longue. La cassure est brillante et contient de nombreuses boursouflures. La solubilité totale et rapide dans les solutions diluées de carbonate de soude a disparu. Une semblable altération à l'air entraînant une insolubilisation dans les solutions alcalines avait été signalée, à l'époque pour l'acide lanuginique. Il semble là qu'un nouvel édifice moléculaire se soit constitué.

Il est très important de remarquer que la laine chlorée à 76 % présente, après aération, l'odeur aldéhydique observée dans les solutions. Cette odeur se développe d'une façon importante si l'on dissout cette laine dans une solution de carbonate de soude, extrêmement étendue. Il faut voir là : *soit la présence d'un aldéhyde retenu par absorption, soit plutôt l'hydrolyse d'une chloramine secondaire se dédoublant pour donner un aldéhyde*, ce qui est une réaction classique des amines secondaires chlorées. Nous en reparlerons page 130.

§ 6. Chlorage en solution aqueuse des constituants de la laine.

Afin de mieux étudier la formation des dérivés identifiés précédemment (aldéhydes, chloramine, acide cyanhydrique, chlorhydrate d'ammoniaque), les produits donnés au chapitre 1 comme constituants de la laine furent chlorés par barbotage de chlore dans leur solution ou leur suspension aqueuse. La concentration de la solution fut choisie égale à 1 %, pour se placer dans les mêmes conditions que nos essais de chlorage.

Alanine. — Immédiatement soluble dans l'eau. La solution est sans odeur et, par chlorage, développe une odeur piquante de chloramine et une odeur aldéhydique.

Leucine. — Présente les mêmes réactions que l'alanine. Avant chlorage, l'odeur de la solution est fade, rappelant celle de la colle fraîchement dissoute. Après chlorage, l'odeur piquante observée dans le cas de l'alanine est moins perceptible et il se dégage surtout une odeur aldéhydique.

D'après HUFNER (1), la leucine oxydée par le chlore en solution aqueuse donne le valéronitrile, le chlorovaléronitrile et CO^2 . En solution potassique, on obtiendrait l'acide leucinique.

Cette action du chlore a-t-elle été réalisée dans d'autres conditions que les nôtres? Le fait est possible, mais toujours est-il que les produits que nous obtenons n'ont aucunement l'odeur du valéronitrile.

Valine droite. — Très soluble dans l'eau, solution inodore. Par chlorage, donne une odeur différente de celle de la leucine chlorée.

Sérine racémique. — Très soluble, inodore, le chlorage ne développe pas d'odeur spéciale.

Proline racémique. — *Arginine droite.* — *Lysine droite.* — Solubles dans l'eau. Par chlorage ne donnent pas de produits odorants.

Acide aspartique. — *Acide glutamique.* — Insolubles dans l'eau à froid le chlore les solubilise rapidement. Il n'y a pas formation d'odeur aldéhydique, mais après le départ du chlore, la solution sent la chloramine.

Il y a lieu de noter que l'acide chlorhydrique très dilué les solubilise et que c'est lui qui intervient vraisemblablement dans la dissolution par l'eau de chlore.

Cystine. — Insoluble dans l'eau. Le chlore la solubilise mais ne donne pas d'odeur spéciale.

(1) HUFNER, *Zeit. f. Chem.* (1868), p. 391.

Tyrosine. — Insoluble dans l'eau, inodore. Donne par chlorage un composé jaune qui précipite et dont l'odeur rappelle les composés salicylés.

Tryptophane gauche. — Soluble dans l'eau. Donne par chlorage un précipité brun et émet l'odeur désagréable des dérivés de l'indol.

Histidine (chlorhydrate). — Très soluble dans l'eau, pas de changement apparent par chlorage.

Nous constatons que, à part la tyrosine, les acides aminés, dans les conditions de notre expérience, subissent plutôt une augmentation de leur solubilité. LINEBARGER (1) a remarqué que, par passage d'un courant de chlore dans une solution aqueuse d'acides aminés il y a formation de composés dichlorylés qui précipitent mais LINEBARGER ajoute qu'il faut opérer dans les proportions voulues et avec une solution bien refroidie, ce qui peut expliquer la divergence qui existe entre ses observations et les nôtres.

Ces résultats montrent que les α aminoacides se dédoublent facilement pour donner un aldéhyde.

Ces réactions ont été étudiées par K. LANGHELD (2) sur de nombreux acides chloraminés.

LANGHELD considère que, aussi instables que la mono-chloramine NH^2Cl , les acides chloraminés formés par action de l'hypochlorite de sodium en solution alcaline sur les aminoacides 1-2 se dédoublent facilement pour donner un aldéhyde possédant un atome de carbone en moins que le chloraminoacide dont il dérive.

LIEBEN et BAUMINGER (3) ont constaté une désamination considérable des aminoacides, sous l'action de l'hypo-

(1) LINEBARGER, *Am.*, 16, 216 (1894).

(2) LANGHELD, *B.* (1909), 392 et 2360.

(3) LIEBEN et BAUMINGER, *Biochem. Z.* (1933), 261, p. 387-392.

chlorite de soude. Dans le cas d'histidine, tout l'ammoniaque libéré proviendrait de la chaîne latérale. Les auteurs signalent que les produits d'oxydation obtenus contiennent des traces de chlore et que l'action sur la caséine du ClO^2 dans l'acide acétique glacial serait la même que celle de l'hypochlorite de sodium. Nous remarquerons à ce sujet que nous avons fait la même constatation en ce qui concerne le ClO^2 en solution aqueuse agissant sur la laine.

Dans le cas des acides chloraminés correspondant à une amine primaire, la décomposition s'opère suivant le mécanisme :



donne par une première décomposition, l'imine possédant un atome de carbone en moins :

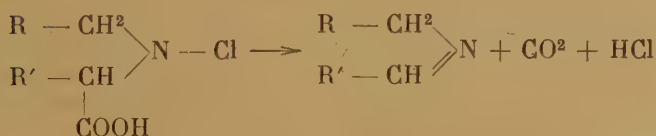


cette imine s'hydrolyse pour donner l'aldéhyde :



Si l'on a affaire à une chloramine correspondant à une amine secondaire, on aboutit, par les mêmes réactions, soit à un aldéhyde et une amine primaire soit à une cétone et une amine primaire.

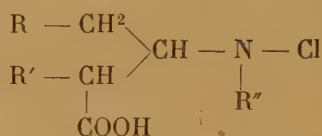
On a dans le premier cas :



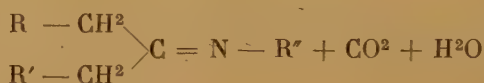
qui s'hydrolyse pour donner :



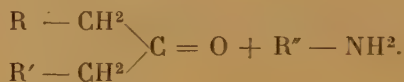
dans le deuxième cas, on a :



donnant par dédoublement l'azométhine :



qui s'hydrolyse pour donner :



Dans le cas des amino-acides que nous venons d'étudier, seuls les produits suivants donnent naissance, par chlorage, à des composés à odeur aromatique.

Alanine, Valine, Leucine, Tyrosine, Tryptophane.

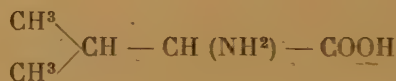
Développons pour chacun d'eux la réaction probable qui s'est opérée.

Alanine :



L'odeur piquante observée, nettement différente de celle de l'aldéhyde éthylique s'explique par la formation de chloramine simple NH^2Cl et nous trouvons ainsi l'origine de la chloramine qui a été constatée au chlorage de la laine.

Valine :



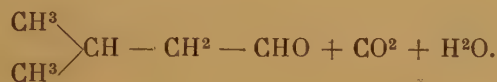
dans les mêmes conditions doit donner l'aldéhyde isobutylique.



Leucine :

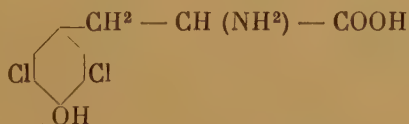


doit donner l'aldéhyde amylique :



Nous constatons que, pour ce qui est des autres amino-acides, la même réaction ne s'opère pas, même pour des chaînes peu longues, comme c'est le cas pour la sérine ou l'acide aspartique dès qu'une autre fonction que l' α amino-acide est introduite dans la molécule. Il semblerait pour les corps qu'il nous a été possible de vérifier, que les fonctions : alcool primaire, acide, amine, constituent un « empêchement ».

Tyrosine. — La tyrosine, dont l'halogénéation a été récemment étudiée par VOM HOVE (1) donnerait en solution aqueuse le dérivé dihalogéné, dans le cas du chlore et du brome, tandis que l'iode ne conduirait dans les mêmes conditions qu'au dérivé monohalogéné. On aurait vraisemblablement la substitution en position « méta ».



(1) VOM HOVE, *Mell. Text.* (1933), 14, p. 601-602.

Le tryptophane se laisse chlorer et bromer avec une facilité telle que la mesure de la quantité de brome absorbé constitue une méthode de dosage (1).

Au sujet de nos observations sur ces différents corps, il est bon de noter qu'une étude a été faite récemment par HARRIS, H. NEVILLE et FRITZ (2) visant à la mesure de l'hydrolyse de la laine par le nombre d'iode. Les résultats ne furent pas exacts, d'après le contrôle effectué sur des échantillons traités différemment par la potasse aqueuse. Nous pensons que cet échec provient du comportement différent de la fonction amine, suivant qu'elle est en α ou en autre position par rapport au carboxyle et suivant que d'autres fonctions, constituant des « empêchements », existent dans la molécule.

La faible quantité d'aldéhydes obtenue semble prouver que l'hydrolyse seule n'entre, contrairement à ce que nous supposions au début de ce travail, que pour une faible part dans la solubilisation par chlorage. Cette hypothèse d'hydrolyse a été proposée, postérieurement à nos premiers travaux par VOM HOVE (3) qui suppose que, en présence d'eau, les halogènes produisent une réaction rapide d'hydrolyse et d'oxydation de la protéine.

Hydrolysats acides et alcalins de la laine. — Pour vérifier cette hypothèse d'hydrolyse de la fibre sous l'action des halogènes, nous avons pensé que, si l'on traite par un courant de chlore, dans les conditions habituelles de nos expériences, des hydrolysats alcalins et acides de laine, ceux-ci doivent donner naissance à des produits aldéhydiques. D'autre part, nous avons supposé que, dans le chlorage à fond de la laine, la non solubilité totale de celle-ci était

(1) BONICATTI, *Boll. uff. R. Staz. Sperim. Seta* (1933), 3, p. 66-69.

(2) HARRIS, NEVILLE et FRITZ, *Am. Dyest. Rep.* (1934), 23, p. 323-326.

(3) VOM HOVE, *Zeit. f. ang. chem.* (1934), 47, p. 429.

imputable à un restant d'acide chlorhydrique qui, étant retenu par la fibre, empêche sa mise en solution, à la manière de la reprécipitation du prétendu acide lanuginique par acidification d'un hydrolysate alcalin de laine. Dans le cas actuel si cette hypothèse est juste, le chlorage d'un hydrolysate acide ne doit pas donner de précipité. Or, nous constatons que dans les deux cas (dissolutions acides et alcalines de laine), le passage d'un courant de chlore provoque la précipitation d'une matière floconneuse blanche. Il s'est donc bien formé des chloramines insolubles comme il avait déjà été montré par RIDEAL et STEWART (1) et plus tard, par CROSS, BEVAN et BRIGGS (2), dans le cas des solutions de gélatine traitées par l'eau de chlore et nous en déduisons : que le chlorage, de même que l'hydrolyse acide ou alcaline de la laine, si l'on ne prolonge pas celles-ci, ne conduisent pas aux amino-acides simples étudiés précédemment, mais à des polypeptides de poids moléculaire plus élevé, puisque nous n'avons pas eu absence de précipitations insolubles, comme c'est le cas pour l'alanine, la valine, la leucine, la sérine, etc. *La conclusion importante de ces observations est que l'hydrolyse de la laine, sous l'action du chlore ne peut être envisagée que comme un premier stade de transformation.*

La faible quantité d'aldéhydes obtenus au chlorage de la laine trouve une explication en ce que ceux-ci ne se forment qu'à partir des α amino-acides simples et que, dans le cas présent, il s'est formé des produits plus condensés. *Le résidu de laine non attaqué au chlorage et étudié page 123, serait de ce fait constitué en majeure partie de chloramines insolubles.* Là encore il nous faut faire une distinction entre les chlorages faibles et moyens dont l'étude au point de vue du chlore a été exposée page 87 et les chlorages à fond.

(1) RIDEAL et STEWART, *Analyst* (1897), 22, 228.

(2) CROSS, BEVAN et BRIGGS, *loc. cit.*, p. 37.

§ 7. Hypothèses sur l'action du chlore sur la laine.

Nous avons déduit au début de ce travail que *les oxydants* H^2O^2 et O^3 agissant d'une façon toute différente des halogènes, l'action oxydante seule de ceux-ci doit être écartée.

Nous avons alors étudié la possibilité d'une action hydrolytique et avons fait des comparaisons avec l'action de la potasse caustique en solution aqueuse sur la laine. Le chlorage des hydrolysats acides et alcalins de laine nous a montré que *l'hypothèse de l'hydrolyse seule n'explique pas le phénomène*, mais la présence de traces d'acides cyanhydrique, de chloramine simple NH^2Cl et d'aldéhydes est la preuve qu'un dédoublement hydrolytique s'est produit, pour une faible part, il est vrai, mais allant jusqu'à la production d'amino-acides simples immédiatement transformés.

Les dosages et bilans de chlore nous ont montré que peu de chlore reste fixé sur la fibre après de nombreux lavages; que le chlore est rapidement transformé en HCl , et que, même pour un traitement assez poussé, le maximum possible de chlore actif subsistant tant sur la fibre que dans le bain, n'est que de 20 % de la quantité introduite.

Il n'existe donc place que pour une assez faible partie de chloramines retenues par la fibre si l'on ne va pas jusqu'à modifier celle-ci d'une façon importante.

Les différents dosages effectués sur les eaux de lavage ont montré d'une façon évidente qu'elles recèlent des composés oxydants exempts de chlore, si bien que nous sommes conduits à admettre que, *à côté de l'hydrolyse et de la fixation du chlore, il se produit un autre phénomène qui, malgré notre première constatation relative à l'eau oxygénée et à l'ozone, ne peut être qu'une oxydation ou une déshydrogénation.*

Essayons, d'après ce que nous connaissons de la laine d'interpréter ces résultats assez discordants à première vue.

Pour la commodité de l'exposé, nous classerons les réactions possibles en deux séries :

1° Oxydation donnant lieu à une coupure de la chaîne peptide;

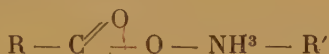
2° Oxydation ultérieure des produits de dédoublement.

I. — *Coupure de la chaîne par oxydation ou déshydrogénation.*

Nous avons vu, page 30, que SPEAKMAN propose deux sortes de liaisons dans la kératine :

La liaison $R - CO - NH - R'$

(à azote trivalent) et la liaison



(à azote pentavalent).

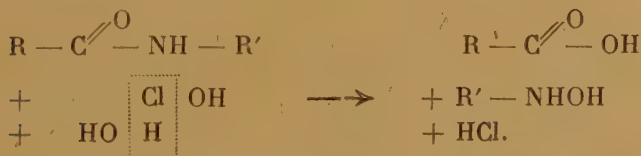
Il nous faut donc envisager les réactions possibles d'oxydation et de déshydrogénation dans ces deux cas.

A) OXYDATION.

a) *Cas de la liaison où l'azote est trivalent.* — Nous savons que le Cl, en présence d'eau, donne la réaction « d'hydrolyse » :



Étant donné que nous sommes en milieu acide, la liaison se présente sous sa forme cétonique et, en présence d'un excès d'eau, on peut admettre que la réaction suivante se produit (réaction 1) :



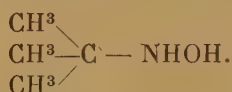
On obtiendrait donc ainsi une coupure dans la chaîne avec formation de HCl et d'une alcoylhydroxylamine ou d'une oxime. L'instabilité de ces composés est telle qu'ils réagiraient immédiatement avec un excès de chlore pour donner d'autres dérivés que nous étudierons par la suite.

La formation de HCl est certaine. Nous avons à vérifier celle d'acides carboxylés, d'alcoylhydroxylamines et d'oximes ou leurs composés d'oxydation.

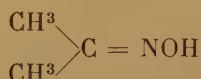
Au préalable, rappelons quelques réactions d'oxydation de la fonction amine.

L'oxydation des amines a été reconnue par BAMBERGER et SELIGMANN (1) comme réussissant particulièrement dans le cas où le carbone sur lequel est fixé l'azote est tertiaire.

Ainsi l'amylamine tertiaire donne l'amylhydroxylamine :

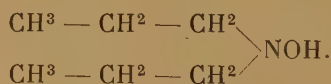


Si l'atome de carbone est primaire ou secondaire, l'oxydation conduit à la formation d'oximes. L'isopropylamine donne l'acétoxime :



et, dans le cas où l'amine est secondaire, on obtient, comme il fut montré par WOLFFENSTEIN et MAMLOCK (2), une hydroxylamine.

La dipropylamine, par exemple, donne la dipropylhydroxylamine.

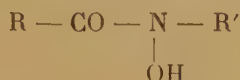


S'il se forme une hydroxylamine, c'est à une réaction

(1) BAMBERGER et SELIGMANN, *B.* (1903), 36, 685.

(2) WOLFFENSTEIN et MAMLOCK, *B.* (1900), 33, 159.

de ce genre qu'il faudrait attribuer la rupture produite dans la molécule, en passant par le composé instable :

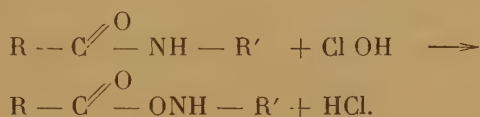


s'hydrolysant pour donner l'acide et l'alcoylhydroxylamine :



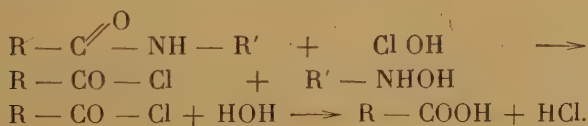
en donnant ainsi les produits finaux de la réaction 1.

D'autres formes intermédiaires peuvent être envisagées : ainsi, la formation d'un composé d'addition correspondant à la condensation d'un acide avec une alcoylhydroxylamine.

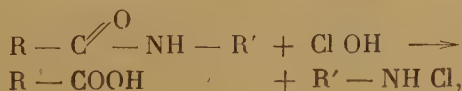


L'instabilité d'un tel composé expliquerait assez bien la solubilité dans les solutions alcalines, des laines chlorées.

On peut encore envisager, quoique cela soit très improbable, la formation d'un chlorure d'acide s'hydrolysant immédiatement pour donner l'acide :



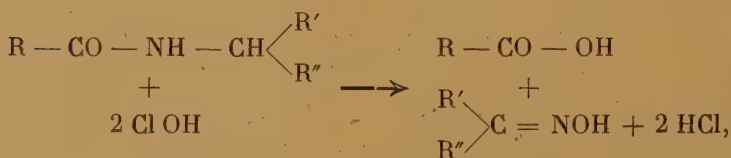
Nous ne considérons pas comme importante la rupture dont la vérification nous a conduit à effectuer des chlorages à fond (rupture par formation d'amines chlorées).



à cause du peu de chlore actif retrouvé et du peu d'aldéhydes ayant pu se former à partir de l'acide chloraminé ayant pris naissance. Nous supposons plutôt que les aldéhydes proviennent de la légère hydrolyse simple qui serait due à l'acide chlorhydrique naissant.

On peut remarquer à ce sujet que, si un faible hydrolyse est admissible, une réaction rapide et importante ne peut se produire comme l'a suggéré VOM HOVE. En effet, la saponification des amides, étudiée par M^{me} RAMART, MM. NAIK et TRIVEDI (1) sous l'action de la potasse alcoolique, nécessite des durées de plusieurs heures, tandis que la transformation de Cl en HCl est extrêmement rapide dans le bain de chlorage.

De la même façon, on peut développer la formation d'une oxime (réaction 2),



le même raisonnement s'appliquant indifféremment pour ce premier sous-paragraphe, soit à une hydroxylamine, soit à une oxime ou à un mélange des deux.

b) *Cas de la liaison où l'azote est pentavalent.* — Pour ce qui est des liaisons peu nombreuses qui seraient de la forme :



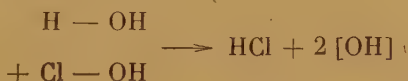
il est à prévoir que celles-ci ont une tendance à se scinder facilement, ou à perdre de l'eau, pour donner la forme plus stable à azote trivalent. SPEAKMAN admet cette élimination

(1) M^{me} RAMART, NAIK, TRIVEDI, *Bull. Soc. Chim.*, Mémoires, avril 1934, p. 525.

d'eau comme très possible dans le cas du fixage de la laine à l'eau bouillante. La fixation d'oxygène ne s'expliquant pas sous cette forme, nous pensons plutôt que ce sont ces liaisons qui s'hydrolysent sous l'action du HCl naissant formé par ailleurs, et que l'amine primaire produite se chlorure pour donner un acide chloraminé.

De toute façon, la formation d'une alcoylhydroxylamine ou d'une oxime donnant immédiatement ses produits d'oxydation par action de ClOH en présence d'un excès d'eau, expliquerait bon nombre d'anomalies relevées, particulièrement les deux suivantes :

1° *Différence d'action entre Cl aqueux et H²O².* — Cette différence proviendrait du fait que la rupture de la liaison HO — OH de l'eau oxygénée, correspondant à la mise en liberté de 2 (OH), serait beaucoup plus lente que dans le cas du chlore, dans lequel on a :



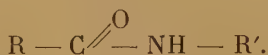
la réaction n'étant pas accélérée, comme il se produit par la formation de HCl.

L'hydrolyse simple, comme l'a proposé VOM HOVE (1) pour le chlore aqueux, ne peut s'appliquer pour H²O² neutre. Le traitement de la laine par l'eau oxygénée, donnant toutefois lieu à la formation d'un bain présentant la réaction du biuret, il est indéniable, qu'il y a eu solubilisation. En outre, la seule formation d'alcoylhydroxylamines incolores, ou de leurs composés d'oxydation, dans le traitement de la laine par l'eau oxygénée, expliquerait le blanchiment qui en résulte, alors que dans le chlorage, il se forme en outre des dérivés chlorés colorés.

(1) VOM HOVE, *loc. cit.*, p. 130.

Dans les traitements prolongés par l'air ozoné la laine qui blanchit d'abord se colore ensuite très faiblement en jaune, ce qui pourrait être avancé comme une objection à notre hypothèse. Il y a lieu de remarquer que, dans ce cas, la formation de composés oxygénés de l'azote est certaine (1) et que ceux-ci colorent justement les protéines en jaune (réaction des xantoprotéines).

2° *Différence d'action entre le Cl sec et le Cl aqueux.* — Le chlore, nécessitant d'après notre raisonnement la présence d'eau pour agir sur la laine, son action, à l'état sec, serait négligeable sur la liaison :



Par contre, dans le cas de la liaison :



la première action correspondant à une mise en liberté d'eau nous ramenant à la forme de l'azote trivalent :



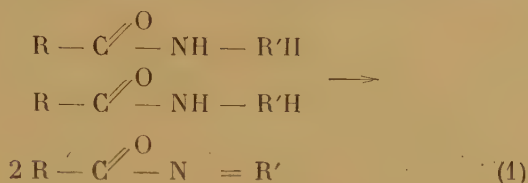
et cette eau réagissant pour donner l'acide hypochloreux, nous serions ramenés à la première réaction. La faible attaque de la laine serait donc due au nombre peu important de liaisons susceptibles de libérer de l'eau.

B) DÉSHYDROGÉNATION.

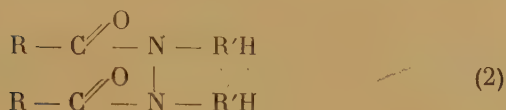
a) *Liaison avec azote trivalent.* — Le départ d'hydrogène, dans ce cas, se ferait sur l'azote et il faudrait admettre le

(1) WARBURG et LEITHAUSER, *Ann. Physik* (1907), 23, 209.

schéma suivant dans lequel deux molécules entreraient en réaction :



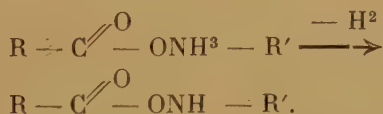
ou :



L'imine substituée présentée en (1) donnerait vraisemblablement facilement par hydrolyse l'amide et l'aldéhyde, mais nous ne pensons pas que cette imine substituée puisse ainsi prendre naissance. Quant au produit (2) qui serait une hydrazine substituée, nous ne croyons pas non plus à sa formation, à cause de l'obligation d'agir sur deux molécules du peptide représenté par :



b) *Liaison avec azote pentavalent.* — Dans ce cas, la réaction s'expliquerait mieux, le départ d'hydrogène s'opérant sur l'azote pour donner :



Ce produit, résultant de la condensation d'un acide avec une alcoylhydroxylamine, se scindrait facilement pour redonner l'acide et l'alcoylhydroxylamine.

De cet exposé, il ressort que nous croyons surtout que les liaisons peptides se scindent par action combinée d'oxy-

dation et d'hydrolyse. L'hydrolyse simple par HCl naissant est à retenir, mais elle est peu importante. Quant à celle qui résulterait de la présence de l'acide hypochloreux, en tant qu'acide, comme l'a suggéré VOM HOVE, elle est, *a fortiori*, négligeable..

Les produits d'hydrolyse simple, ainsi obtenus en faibles quantités, sont rapidement chlorés pour donner d'une part des acides chloraminés de poids moléculaire supérieur à celui des α amino-acides que nous venons d'étudier, et, d'autre part, des produits chlorés dérivés des premiers termes des α amino-acides, qui se scindent immédiatement pour donner des aldéhydes.

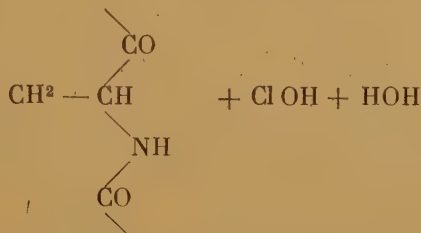
C'est aux premiers qu'il faudrait attribuer les différences de résultats trouvés dans les dosages de chlore dans les laines chlorées. Dans le cas où celles-ci n'ont été que peu lavées après traitement, les amines chlorées existant encore dans leur état primitif révèlent du chlore combiné à l'analyse. Si des lavages abondants, par contre, ont été effectués, l'amine halogénée est hydrolysée pour donner $ClOH$ et l'amine simple. A ce moment pour de faibles traitements, le chlore combiné devient très peu important et imputable seulement aux noyaux de la tyrosine et du tryptophane.

Voyons maintenant ce que deviennent les hydroxylamines substituées ainsi obtenues.

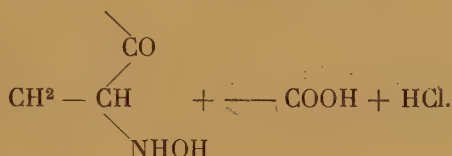
II. — *Oxydation ultérieure des produits de dédoublement.*

Les raisonnements précédents ont été appliqués à la formule type des liaisons de la kératine. La formule d'enchaînement des amino-acides, donnée page 30 s'y prête de la même façon. On y relève la présence d'un

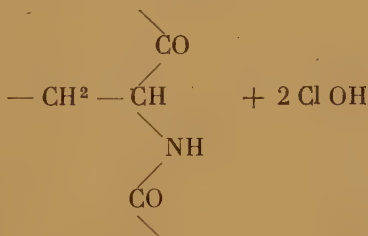
azote secondaire conduisant de ce fait, si notre hypothèse est exacte, à une hydroxylamine substituée



donnant comme nous l'avons vu page 133.



Par ailleurs, l'azote est attaché à un carbone secondaire et, dans ces conditions pourrait, ce qui est le plus vraisemblable du fait que, au moment de l'hydrolyse, cet azote devient justement primaire, conduire à une oxime par coupure avec oxydation



donnant suivant la forme de la page 136.



Nous devons donc rechercher dans les lyses, la présence possible des produits d'oxydation des hydroxylamines substituées et surtout des oximes.

Voyons d'abord l'oxydation des oximes. Une propriété importante des oximes est de donner facilement, sous l'action de différents oxydants et particulièrement des hypochlorites, des peroxydes. Ainsi, ILINSKY (1) a constaté que l' α naphtoquinone-dioxime, oxydée par le brome en solution alcaline, donne immédiatement un précipité de peroxyde de naphtoquinonedioxime. De même, NIETZKI et KEHRMANN (2) préparèrent à partir de la quinonedioxime, le peroxyde de quinonedioxime qui est jaune.

Tous ces peroxydes donnent lentement, en solution acide, la réaction amido-iodurée, et nous trouvons ainsi une origine très vraisemblable aux composés oxydants, autres que les halogényl-amines, dont nous avons montré l'existence page 87. Les bilans de chlore exposés page 83, montrent que le pouvoir oxydant de la laine et du bain immédiatement après chlorage, dans les conditions de notre expérience, ne représente que 20 % environ du pouvoir oxydant du chlore mis en jeu, le reste étant à l'état d'acide chlorhydrique, ce qui donne une idée du rendement maximum possible en peroxydes.

Étudions maintenant l'oxydation des hydroxylamines substituées.

Les hydroxylamines aliphatiques se transforment, sous l'action d'un petit excès de chlore, en dérivés nitrosés. PILOTY et SCHWERIN (3) préparèrent ainsi, avec un ren-

(1) ILINSKY, *B.* (1886), 19, 349.

(2) NIETZKI et KEHRMANN, *B.* (1887), 20, 615.

(3) PILOTY et SCHWERIN, *B.* (1901), 34, 1863.

dement presque quantitatif, le dérivé nitrosé du nitrile de l'acide hydroxylamineisobutyrique.



Les dérivés nitrosés, eux-mêmes, peuvent être facilement transformés en dérivés nitrés par oxydation.

Il y a donc possibilité d'existence, à côté des composés organiques qui sont peut-être des peroxydes, de dérivés nitrosés et nitrés dans les lyses de chlorage, mais il faut tenir compte que les réactions produites dans ces lyses doivent être accompagnées de réactions secondaires importantes et que le rendement étant de ce fait loin d'être quantitatif, il ne faut pas espérer dresser un tableau complet de toutes les réactions produites et de tous les composés qui en dérivent

CHAPITRE V

§ 1. Dosage des acides organiques dans quelques lyses provenant du chlorage.

L'intérêt de cette recherche réside en ce que les réactions qui viennent d'être exposées comme étant susceptibles de se produire au chlorage, conduisent toutes à la formation d'acides carboxylés. D'autre part, il nous a paru utile d'envisager sur la molécule kératine l'action possible des halogènes comme produisant une dégradation d'HOFMANN. Comme nous le verrons, la connaissance de la teneur en acide carboxylés nous renseignera à ce sujet.

Nous savons que la dégradation d'HOFMANN (1) est le passage d'une amide à une amine, par action à froid de l'hypobromite de potassium en milieu alcalin. La phénylacétamide, par exemple, conduit à la benzylamine avec un rendement pouvant atteindre 80-85 %.

Si l'on néglige les phases intermédiaires, la réaction peut, globalement, s'exprimer ainsi :



Deux conditions importantes sont à respecter pour que cette réaction s'effectue :

1^o La réaction n'a pas lieu avec l'iode. Cette remarque a pour nous une certaine valeur, du fait que nous n'avons constaté pour l'iode qu'une faible action sur la laine.

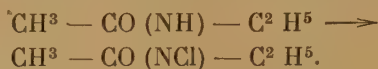
2^o La réaction n'a pas lieu dans le cas d'amides substituées, comme il fut montré par STIEGLITZ et SLOSSON (2).

Ainsi, l'éthylacétamide donne bien la chloréthylacéta-

(1) A. W. HOFMANN, *B.* (1881), 14, 2725.

(2) STIEGLITZ et SLOSSON, *B.* 34, 1613, *C.* (1901), 2, 210.

mide qui fut préparée pour la première fois par WURTZ (1), mais la réaction dans ce cas ne va pas plus avant.

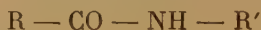


Toutefois, étant donné la complexité de la molécule kératine, nous avons envisagé provisoirement l'action des halogènes comme étant susceptible de donner une dégradation semblable à celle de la réaction d'HOFMANN.

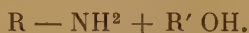
Que l'on admette qu'il y ait départ de CO^2 pour donner une chaîne d'amines secondaires de la forme :



ce que l'on peut repousser *a priori*, du fait que l'action produite dans ce cas n'étant pas une coupure n'entraînerait aucune solubilisation dans les solutions de carbonate de soude, ce qui est contraire à l'expérience; ou, en appliquant à cette réaction le processus admis pour les amides simples, que l'on admette la coupure avec départ de CO^2 et formation d'une amina et d'un alcool



donnant dans ce cas :



on ne doit pas retrouver dans la solution d'acide carboxylés. C'est pourquoi, comme nous l'avons exposé au début de ce chapitre, le dosage des acides carboxylés présente un gros intérêt pour notre travail.

Cette opération fut ainsi conduite :

Dans les liqueurs de chlorage non neutralisées, le titrage par une solution $\frac{\text{N}}{10}$ de soude caustique fut effectué sur 10 cm^3 en présence d'hélianthine et de phtaléine du phénol. La première lecture donne la quantité de HCl , la seconde

(1) WURTZ, A. (1850), 76, 327.

la quantité d'acides organiques. La présence de CO_2 n'est pas à envisager, les solutions étudiées, fortement acides, ayant été débarrassées du chlore en excès par un barbotage d'air qui aurait entraîné le CO_2 s'il s'en était formé.

Les résultats furent exprimés en poids du radical — COOH pour l'ensemble de la solution, et, connaissant la perte de poids de la laine au chlorage, le rapport fut établi entre le poids de la laine dissoute et le poids de — COOH correspondant à l'acidité.

Les dosages, effectués sur les lyses des traitements suivants :

$$\text{chlorage } \frac{\text{N}}{1,19} \% , \frac{\text{N}}{2,2} \%,$$

chlorage à fond en un seul bain à froid, le même à chaud, pour un poids de laine de 17 gr. 64 et un volume total de 1.800 cm^3 , sont résumés dans le tableau qui suit :

TRAITEMENT	PERTE en poids sur la laine	POIDS TOTAL des radicaux — COOH	RAPPORT des poids : $\frac{\text{laine dissoute}}{\text{— COOH}}$
	%	gr.	
I. $\frac{\text{N}}{1,19} \% \dots\dots\dots$	12,25	0,202	10,6
II. $\frac{\text{N}}{2,2} \% \dots\dots\dots$	7,9	0,162	8,6
III. A fond, à froid. . .	50,00	1,215	6,8
IV. A fond, à chaud . .	60,00	3,24	3,25

Le calcul montre que, dans le cas d'un monoacide ne possédant pas d'autre fonction dans la molécule, le poids moléculaire doit être — COOH étant égal à 45, pour :

$$\text{I de : } 45 \times 10,6 = 480$$

Le même raisonnement donne pour :

$$\text{II} = 390$$

$$\text{III} = 300$$

$$\text{IV} = 146.$$

Étant donné qu'il est vraisemblable que la perte au chlorage n'a pas donné que des monoacides simples, il en résulte que les véritables poids moléculaires des produits obtenus sont au plus égaux aux chiffres précédents. Ces résultats sont tout à fait en accord avec les réactions positives du biuret dans ces solutions, réactions qui, comme nous l'avons vu page 56, ne se produisent qu'à partir des tétrapeptides, et nous formulerons ainsi les conclusions :

1° *Les acides carboxylés abondent dans les lyses provenant du chlorage.*

2° *La présence de ces acides carboxylés écarte la possibilité d'une dégradation d'HOFMANN.*

3° *Ces résultats, combinés avec la réaction du biuret montrent l'existence de polypeptides (tétra-penta ou plus) dans les produits obtenus.*

Remarquons en passant que les acides carboxylés n'ont pas été signalés comme existant dans les bains de traitements après chlorage. WAN KLYN et COOPER (1) ont bien découvert qu'en traitant des hydrolysats alcalins de laine par le permanganate de potassium on obtient, si le poids d'oxydant est quatre fois celui de la laine, les acides carbonique et oxalique et que, si l'on double ce poids d'oxydant, la réaction conduit à la formation d'acide cyanopropionique, mais ces auteurs, ayant préalablement hydrolysé la laine, leur étude ne peut pas être comparée à la nôtre. Léo VIGNON (2), en outre, a cité l'acide oxalique comme susceptible de se former, ainsi qu'il arrive chaque fois que la destruction des matières albuminoïdes est poussée jusqu'aux produits extrêmes.

(1) WAN KLYN et COOPER, *Chem. Soc.* (1880), 2, 460.

(2) Léo VIGNON, *loc. cit.*, p. 36, n° 4.

§ 2. Examen de la fluorescence des laines halogénées.

L'examen en lumière de Wood a été réalisé à l'aide de l'appareil classique : brûleur à mercure en quartz, et écran au nickel laissant passer la radiation 3650 Å.

Cet examen a porté :

- 1° Sur les laines résultant des traitements exposés;
- 2° Sur les solutions et leurs extraits secs;
- 3° Sur les constituants de la laine.

La première observation que l'on fait, est que la fluorescence de la laine est modifiée par halogénéation. Elle croît, atteint un maximum, et décroît pour devenir, dans certains cas, inférieure à celle de la laine non traitée. Le spectre de fluorescence est déplacé vers le violet dans le cas des halogènes.

Par contre, les laines traitées à la potasse voient leur fluorescence amoindrie et déplacée vers le jaune. La même observation a lieu dans le cas de la laine traitée par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

Les lyses de chlorage présentent une légère fluorescence, de même que celles du traitement de la laine en milieu alcalin.

Les dissolutions alcalines ou acides de laine présentent une fluorescence blanc crème intense, tandis que la partie non dissoute des laines chlorées à fond, ne donne qu'une fluorescence pâle et violacée.

Les produits extraits des solutions de chlorage présentent : pour la partie distillée une fluorescence bleu pâle, et pour le résidu purifié ensuite par extractions à l'alcool, une fluorescence jaune d'or.

Les produits donnés comme constituants de la laine sont tous plus ou moins fluorescents; certains en violet pouvant devenir très sombre, d'autres sont semblables à la laine, quelques-uns mêmes le sont en jaune.

Les tableaux suivants résument ces observations.

1^o TABLEAU DE LA FLUORESCENCE DES LAINES.

FLUORESCENCE jaune	MÊME FLUORESCENCE que la laine (teinte légèrement violette)	FLUORESCENCE DE PLUS EN PLUS VIOLETTE		
		Fluorescence violet clair	Fluorescence violet un peu plus soutenu	Fluorescence violet plus intense
		$\text{Cl } \frac{\text{N}}{15}$		
		$\text{Cl } \frac{\text{N}}{20}$	$\text{Br } \frac{\text{N}}{5}$	$\text{I } \frac{\text{N}}{160}$
	Laine redégraissée au Soxhlet 8 heures à la benzine bouil- lante.	$\text{Cl } \frac{\text{N}}{5}$		
	$\left. \begin{array}{l} \text{H}^2\text{O}^2 \frac{\text{N}}{5} \% \\ \text{Ozone} \\ 20 \text{ heures} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{ces deux laines} \\ \text{sont très légè-} \\ \text{ment plus vio-} \\ \text{lettes que la} \\ \text{laine non trait.} \end{array}$	$\text{Cl } \frac{\text{N}}{10}$	$\text{Br } \frac{\text{N}}{10}$	$\text{I } \frac{\text{N}}{80}$
		$\text{Cl } \frac{\text{N}}{40}$	$\text{Br } \frac{\text{N}}{15}$	
		$\text{Cl } \frac{\text{N}}{80}$	$\text{Br } \frac{\text{N}}{20}$	$\text{I } \frac{\text{N}}{40}; \frac{\text{N}}{5} (*)$
			$\text{N } \frac{\text{N}}{40}$	$\text{I } \frac{\text{N}}{320}$

la fluorescence croît

2,3 KOH $\frac{N}{5}$ à 60°.						20 $\frac{N}{I} \frac{15}{15}$	
	Cl $\frac{N}{1,19}$ (laine terne et jaune).					$\frac{N}{I} \frac{10}{10}$	
la fluorescence décroît	(*) La laine iodée $\frac{N}{5}$ a été examinée après déshalogénation complète au bisulfite de soude. (**) La laine chlorée $\frac{N}{5}$ a été examinée après déshalogénation complète au bisulfite de soude.						
						$\frac{N}{I} \frac{5}{5}$ (noire)	

2° FLUORESCENCE DES LIQUEURS DE TRAITEMENTS
ET DE LEURS EXTRAITS SECS.

Chlorage. — Chlorage à fond : la solution présente une faible fluorescence bleutée; dans les traitements à $\frac{N}{2,5}$ %, $\frac{N}{5}$ %, $\frac{N}{15}$ %, $\frac{N}{40}$ %, la fluorescence diminue de plus en plus.

Laine chlorée à 76 % : très légère fluorescence.

Laine chlorée à refus en deux fois et agglomérée : fluorescence jaune pâle à l'extérieure et violet pâle à la cassure.

Produits de distillation du chlorage à refus : très légère fluorescence semblable à celle de la solution d'un traitement au chlore à $\frac{N}{40}$ %.

Produits d'extraction à l'alcool de l'extrait sec : forte fluorescence jaune d'or.

Action des liqueurs alcalines. — Solution de traitement à KOH $\frac{N}{2,5}$ % à 60° : présente une légère fluorescence blanche tendant vers le jaune.

Dissolution alcaline de la laine : forte fluorescence blanc crème.

Produit d'évaporation à sec de cette dissolution après neutralisation : très forte fluorescence blanche.

Action des liqueurs acides. — Solution de traitement à HCl à $\frac{N}{2,5}$ % à froid : faible fluorescence violet foncé.

Dissolution acide de la laine : forte fluorescence blanche (comme la dissolution alcaline).

Produit d'évaporation à sec de cette dissolution : très forte fluorescence blanche à reflets jaunes.

3° FLUORESCENCE DES CONSTITUANTS DE LA LAINE.

FORTE FLUORESCENCE		MOYENNE FLUORESCENCE			FAIBLE fluorescence	TRÈS FAIBLE fluorescence
Blanc crème	Violet clair	Jaune clair	Jaune foncé	Violet moyen		
<i>Arginine</i> droite	<i>Sérine</i> racémique <i>Histidine</i> (monochlorhy- drate)	<i>Lysine</i> (chlorhy- drate)	<i>Proline</i> racémique	<i>Leucine</i> gauche	Gris foncé à reflets violets	Sombre
				<i>Cystine</i> gauche	<i>Alanine</i> droite	<i>Tryptophane</i>
					<i>Valine</i> droite	
					<i>Acide aspartique</i> et <i>Acide glutamique</i> (un peu plus lumineux que Valine)	
					<i>Tyrosine</i> semblable à la Valine	

Les observations importantes ressortant de cet examen sont :

1^o *La fluorescence de la laine est accrue par halogénéation et devient de plus en plus violette lorsqu'on passe du chlore à l'iode.*

2^o *Cette fluorescence passe par un maximum et décroît pour revenir sensiblement, pour des traitements moyens (15 à 20 % de chlore), à son intensité initiale, dans le cas du chlore et du brome et pour disparaître complètement dans le cas de l'iode.*

Ce phénomène est dû à l'absorption totale des *U. V.* par l'iode dissous ou adsorbé par la fibre. Si le traitement dépasse $\frac{N}{2,5}$ % de chlore, la fluorescence devient alors inférieure à celle de la laine.

3^o *Les laines ozonées et traitées par H^2O^2 présentent, elles aussi, une fluorescence accrue et plus violette que la laine non traitée.*

4^o *Les traitements hydrolytiques, lorsqu'ils agissent seuls, diminuent la fluorescence de la laine et la déplacent vers les radiations jaunes.*

Ces deux dernières observations montrent nettement que l'action hydrolytique seule ne peut être envisagée dans le chlorage de la laine. Elles concourent même, en partie, à faire admettre l'existence d'une oxydation, ce qui, ainsi que nous l'avons exposé au chapitre précédent, est tout à fait dans nos vues.

A côté de cette importante conclusion, nous avons tenté d'établir un rapprochement entre la fluorescence des constituants de la laine et les observations faites sur nos différents traitements. Nous estimons toutefois qu'il a lieu d'être très réservés quant aux déductions possibles, les nouveaux produits formés par halogénéation ou oxydation,

venant vraisemblablement ajouter leur fluorescence propre à ceux desquels ils ont pris naissance.

Ainsi, la baisse de la teneur en soufre, en rapport avec celle de la cystine, qui n'est que peu affectée pour de faibles traitements aux halogènes, alors qu'elle décroît rapidement dans le cas des traitements alcalins, semblerait montrer que la fluorescence jaune des laines traitées par la potasse pourrait être due à une rapide transformation de la cystine qui présente, entre tous les produits examinés la fluorescence la plus violette.

Dans les chlorages poussés, la transformation des produits : alanine, valine, leucine, à fluorescence violette en composés aldéhydiques volatils peut expliquer, en partie, le déplacement vers le jaune de la fluorescence des produits d'extraction à l'alcool.

§ 3. Surchlorage.

Au début de ce travail, nous nous sommes proposés de définir le terme « surchlorage » d'un emploi technique fréquent, mais ne correspondant à aucune définition exacte. MANN (1) en parle en ces termes : « Le surchlorage augmentant, l'affinité des fibres pour les colorants, on a, à la teinture, une nuance plus intense, en rapport avec le pourcentage de fibres endommagées. On a ainsi une indication qui permet de prévoir de médiocres qualités à l'usage. » TROTMAN (2) et J. R. ADAM (3) prétendent, contrairement à HERZOG que l'augmentation d'affinité pour les matières colorantes est caractéristique de la laine surchlorée. R. FEIBELMAN (4), dans son exposé du chlorage de la laine

(1) MANN, *loc. cit.*, p. 41.

(2) TROTMAN, *loc. cit.*, p. 37.

(3) ADAM, *loc. cit.*, p. 38.

(4) FEIBELMAN, *loc. cit.*, p. 42.

par l'activine fait remarquer que ce procédé évite les inconvénients du « surchlorage local ». PARSON SACHS (1) expose les propriétés de la laine « surchlorée » : augmentation de l'affinité pour les colorants, pouvoir mouillant plus élevé, solubilité plus grande dans les solutions salines, acides ou alcalines. Il confirme ainsi ce que TROTMAN avait annoncé en 1922, en y ajoutant toutefois l'augmentation du pouvoir mouillant, ce dont MEUNIER avait donné une explication en 1923.

Il semble donc bien que l'on définit généralement le surchlorage par les accidents qu'il provoque et que l'on attribue les accidents énoncés précédemment au surchlorage.

Du point de vue technique, les auteurs (2, 3, 4, 5) s'accordent pour admettre que le chlorage effectué normalement doit se faire dans les limites de 1,5 à 2,5 % de chlore actif. Dans ces conditions, si la répartition du chlore a été parfaitement régulière, c'est-à-dire si aucune fibre n'a subi un surcroît d'action au détriment des autres, on ne doit pas observer les accidents du « surchlorage ». Donc, techniquement, le surchlorage doit se définir simplement comme étant tout ce qui dépasse la limite au-dessus de laquelle les propriétés de la fibre s'éloignent d'une façon sensible de celles de la laine non traitée, au point que l'augmentation d'affinité pour les colorants et la solubilité dans les solutions diluées de carbonate de soude deviennent nettement apparentes.

Voyons maintenant où se place cette limite dans la gamme de nos traitements, et comment l'interpréter.

(1) PARSON SACHS, *Text. Colorist*, février 1930, p. 89.

(2) *R. G. M. C.*, octobre 1928.

(3) *Dyer and Calico Printer*, 27 novembre 1931.

(4) EDWARDS, *loc. cit.*, p. 41.

(5) BROWN, *Text. Colorist*, septembre 1933, p. 587.

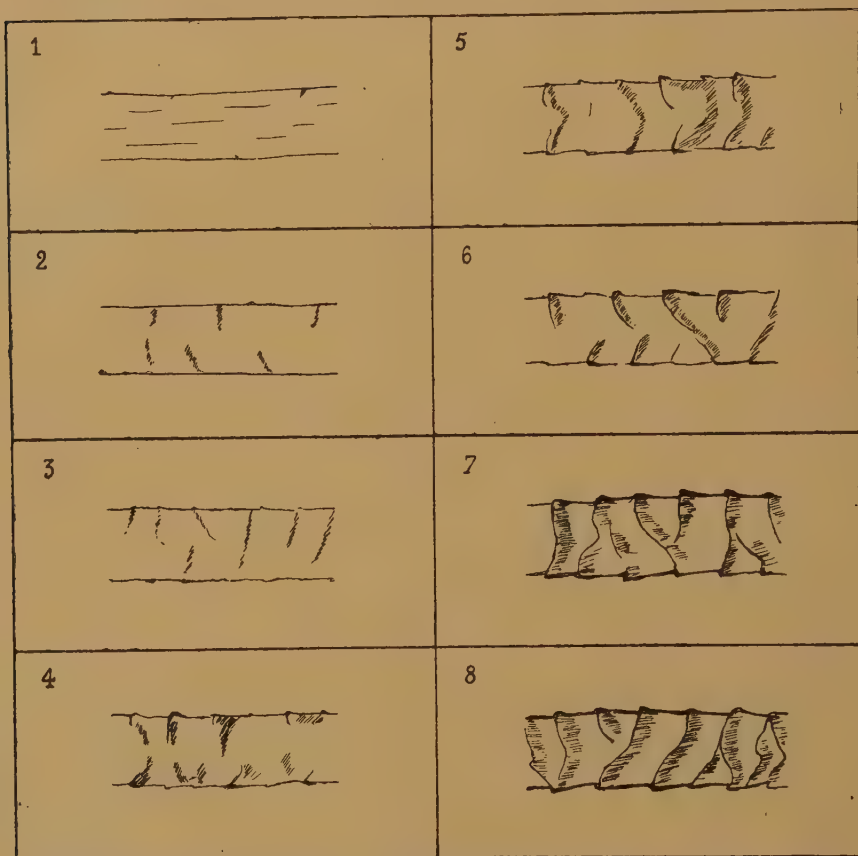
Les essais du biuret, dans les liqueurs de chlorage, après traitement, donnent les résultats suivants :

$\frac{N}{1,19}$ %	La réaction très intense va en décroissant
$\frac{N}{2,2}$ %	
$\frac{N}{2,5}$ %	
$\frac{N}{5}$ %	Réaction très nettement positive.
$\frac{N}{10}$ %	Début de la réaction.
$\frac{N}{15}$ %	Pas de réaction.
$\frac{N}{20}$ %	La solution concentrée au 1/10 ^e donne une réaction très nette.
$\frac{N}{40}$ %	La solution concentrée au 1/10 ^e donne une réaction nette.
$\frac{N}{80}$ %	
$\frac{N}{160}$ %	
$\frac{N}{320}$ %	

La solubilisation de la laine est donc accusée par cette réaction qui est sensible à partir des traitements à $\frac{N}{10}$ % et est très perceptible dans ceux à $\frac{N}{20}$ % et $\frac{N}{40}$ % si on l'effectue après concentration sous vide du bain au 1/10^e du volume primitif.

Les examens microscopiques sur les laines provenant de ces traitements ont été effectués suivant la technique

classique (1) avec les grossissements suivants : 160 et 600.



Examens microscopiques des laines chlorées
(d'après les observations faites avec le grossissement 600).

Afin d'avoir des résultats bien comparatifs, tous les examens ont été faits dans les mêmes conditions, avec le même éclairage et la même ouverture de diaphragme du

(1) LANGERON, *Traité de microscopie*, Paris, 1934.

condensateur de ABBE et en mettant au point pour le plus fort grossissement sur la partie médiane de la fibre.

Les observations peuvent se résumer ainsi :

- 1° $\frac{N}{1,19}$ % Grossissement 160 : Les écailles ont complètement disparu.
Grossissement 600 : Profondes altérations longitudinales dans la fibre, quelques ombres infimes des écailles disparues.
- 2° $\frac{N}{2,5}$ % Grossissement 160 : les écailles ne sont plus figurées que par des traits pointillés.
Grossissement 600 : le profil dentelé de la fibre n'existe plus. Quelques ombres seules la barrent en travers.
- 3° $\frac{N}{5}$ % Grossissement 160 : les écailles sont légèrement apparentes à condition de diaphragmer fortement.
Grossissement 600 : les écailles se distinguent encore par les légères aspérités du profil et quelques ombres pâles sur la fibre.
- 4° $\frac{N}{10}$ % Grossissement 160 : les écailles sont toutes visibles à condition de diaphragmer suffisamment.
Grossissement 600 : les écailles se présentent comme étant très altérées. Très faible relief du profil. Des lignes pâles les dessinent sur la fibre.
- 5° $\frac{N}{15}$ % Grossissement 160 : écailles visibles.
Grossissement 600 : les écailles commencent à apparaître à l'état de lignes.
- 6° $\frac{N}{20}$ % Grossissement 600 : les écailles se distinguent bien, mais présentent encore des altérations apparentes se manifestant par la disparition de quelques lignes remplacées par des ombres.
- 7° $\frac{N}{40}$ % et $\frac{N}{80}$ % Grossissement 600 : fibres semblables à la laine non traitée, écailles bien dégagées.
- 8° Laine non traitée. Grossissement 600 : écailles bien nettes, bien régulières, profil échancré.

Il est intéressant de noter aussi que la coloration jaune très importante dans les laines traitées à $\frac{N}{1,19}$ % décroît rapidement et cesse d'être perceptible au-dessous de $\frac{N}{10}$ %.

Nous rappellerons que dans une remarque spéciale sur la réaction du biuret, celle-ci s'effectuant sur des bains de traitement à $\frac{N}{20}$ % et $\frac{N}{40}$ % nous en avons déduit que, au début de l'action du chlore, celle-ci s'opère en surface. Nous rappelons aussi que les examens polarimétriques des traitements poussés, nous ont conduits à admettre que, dans ce cas, l'attaque s'effectue en profondeur.

Ces différentes observations faites permettent de constater qu'il se produit aux environs de $\frac{N}{10}$ % une modification sensible dans les différentes propriétés : la réaction du biuret devient perceptible; la coloration jaune commence à apparaître; l'examen microscopique décèle une altération importante des écailles. La teneur en soufre a subi un fléchissement très sensible. Ces modifications correspondent à la définition technique que nous avons donnée du surchlorage. Toutefois, le rapport laine-eau qui est pour nos essais de 1/100^e doit être inférieur à celui de la technique, ce qui fait que, dans ce cas, la réaction du biuret peut devenir appréciable pour des traitements moins importants que $\frac{N}{10}$ %. D'une manière plus absolue c'est vers $\frac{N}{40}$ % que les écailles commencent à se modifier, que

la teneur en soufre commence à baisser (la réaction du biuret restant positive dans le cas d'un bain concentré au 1/10^e). C'est à ce moment que les premières modifications apportées à la fibre doivent se constater, consti-

tuant ainsi le début du « surchlorage vrai » (par opposition au surchlorage technique) et nous définirons le surchlorage comme étant tout ce qui dépasse la limite au-dessus de laquelle l'attaque qui s'effectuait en surface (à cause de la résistance due à l'épithélium) passe en profondeur.

Ainsi, le surchlorage ne se différencie pas du chlorage par une modification des réactions chimiques, mais se rattache aux caractères histologiques de la laine, en particulier à la finesse. La laine fine qui présente, pour un poids donné, une plus grande surface d'écailles, vraisemblablement sous une épaisseur moindre que la laine commune, doit manifester du surchlorage avant les laines communes, ce qui se vérifie pratiquement (1) (2).

§ 4. Diagrammes aux rayons X et brillant de la laine.

La méthode d'étude des spectres de diffraction aux rayons X, particulière aux substances dont les éléments cristallins présentent une orientation définie, est la plus adaptée à l'étude des fibres textiles (Faserdiagrammes). La théorie en a été exposée par POLANYI et WEISSENBERG (3).

Rappelons-en très brièvement le principe :

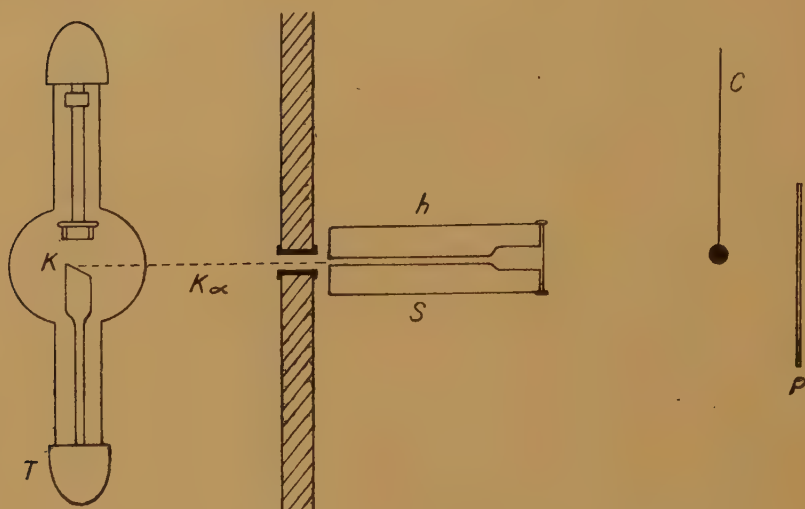
Un tube à rayons X (T), utilisant une anticathode en cuivre (K) et produisant un rayonnement monochromatique ($K\alpha = 1,537 \text{ \AA}$) est disposé devant un écran en plomb muni d'une fente. Un support spécial pour la fibre (S) muni d'un colimateur (h) est orienté de telle sorte que le rayonnement arrive sur la fibre normalement à son axe. Pour plus de rigidité, on utilise un faisceau constitué de

(1) MANN, *loc. cit.*, p. 41.

(2) EDWARDS, *loc. cit.*, p. 41.

(3) POLANYI et WEISSENBERG, *Zeit. f. phys.* (1921), 7, p. 149-180, et (1922), 9, p. 123-130.

plusieurs fibres parallèles agglomérées au moyen d'un peu de gomme arabique. Un support quelconque (C), réglable (fil métallique ou tige mince), muni d'une pastille en plomb arrête le rayonnement direct. Une plaque ou un film photographiques (P) enregistrent le diagramme produit.



EWLES et SPEAKMAN (1) étudièrent ainsi la laine Cotswold non étirée et avec des allongements de 35 et 70 %, et les résultats confirmèrent les vues de ATSBURRY sur le passage de la kératine de la forme α à la forme β (voir p. 21).

L'hypothèse ayant été émise, que l'accroissement du brillant de la laine par chlorage pouvait résulter d'une modification semblable à celle qui s'opère au cours du merce-
risage du coton sous l'action de la soude caustique, nous

(1) EWLES et SPEAKMAN, *Proc. Roy. Soc.* (1930), B 105, p. 600-607.

avons, pour le vérifier, été conduits à établir les diagrammes X pour trois de nos échantillons :

1° Laine non traitée;

2° Laine chlorée à $\frac{N}{2,5}$ % (voir p. 64);

3° Laine traitée à la potasse caustique à froid à $\frac{N}{2,5}$ %

(p. 97).

On sait que KATZ (1) a établi pour la cellulose des diagrammes qui sont nettement différents avant et après mercerisation, et qui révèlent un nouvel arrangement à l'intérieur de la maille élémentaire.

Le tableau suivant reproduit les résultats des examens qui ont été obligeamment réalisés pour nous par M^{lle} Violette BOSSUYT, au laboratoire de chimie-physique de la Faculté des Sciences de Lille.

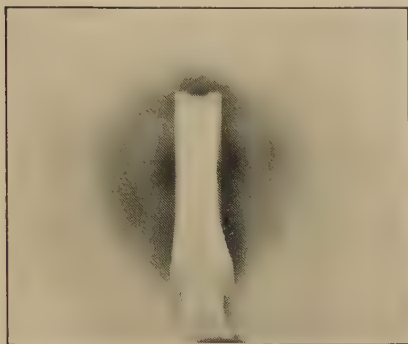
Aucune modification importante ne les distingue entre eux. Tout au plus, constate-t-on que la laine chlorée $\frac{N}{2,5}$ %, qui est des trois échantillons celui qui possède la résistance mécanique la plus faible, présente, dans son diagramme, une délimitation des taches et des anneaux un peu moins nette que les autres; ceci semble montrer que les phénomènes physiques qui accompagnent le chlorage de la laine sont tout à fait différents de ceux qui se produisent lors du mercerisage du coton.

Pour ce qui est de l'augmentation du brillant de la laine par chlorage, il y a lieu de remarquer qu'elle n'est pas perceptible immédiatement après traitement mais qu'elle se développe au cours des opérations ultérieures de l'apprêt des tissus de laine, ainsi que nous l'avons constaté

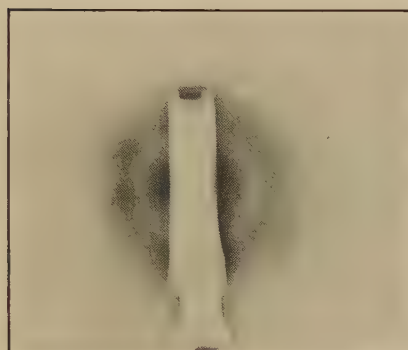
(1) KATZ, *Cellulosechemie* (1925), 6, 22 mars.

dans la technique. Cette observation est en accord avec l'hypothèse que nous émettons : que l'action se produit, pour des chlorages réduits, particulièrement en surface (voir p. 95 et 163). Partant de là, nous estimons qu'il existe, à la périphérie de la fibre, une mince couche dont l'état de dégradation est intermédiaire entre celui des produits qui passent en solution, et la kératine non attaquée. Sous l'action des opérations qui succèdent au chlorage (lainage à grande eau, fixage à l'eau bouillante, etc...), il se produit un lissage de la fibre à la faveur de la plasticité augmentée de sa partie externe, et c'est alors que l'accroissement du brillant de la laine prend réellement naissance.

1



2



3



RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS GÉNÉRALES

La première conclusion de ce travail est que, comme nous l'avions supposé en l'entreprenant, l'action du chlore sur la laine s'opère suivant un chimisme extrêmement complexe et que des résultats contradictoires, relevant pourtant de travaux effectués avec le même souci de précision, n'ont eu pour raison que des conditions différentes d'expérimentation, la gamme des réactions possibles s'étendant sur une échelle importante.

Ainsi, nos essais du biuret après concentration du bain de chlorage ont montré que la solubilisation de la laine se produit, pour des actions réduites, particulièrement en surface, donnant ainsi une faible quantité de produits très dégradés, facilement éliminables par simples lavages. Cette action n'entraîne alors qu'une très faible modification dans l'affinité pour les matières colorantes, ce qui est en accord avec les expériences de TROTMAN.

Par contre, dans le cas d'un chlorage moyennement poussé, les modifications apportées dans l'hygroscopicité et le pouvoir mouillant deviennent très sensibles. Il en résulte que, si d'une plus grande facilité de mouillage semble résulter l'augmentation d'affinité pour les matières colorantes, la diminution dans l'hygroscopicité doit agir sur la pénétration et la fixation des colorants. Nous avons constaté, en effet, de nombreuses fois que les bains de teinture acide des laines chlorées sont moins épuisés que ceux des laines ordinaires et que, la résistance à l'eau des fibres teintées est, elle aussi, considérablement diminuée par chlorage. Ceci est une confirmation des vues de HER-

zoc qui a constaté que par chlorage, il s'opère une augmentation d'affinité pour les colorants.

De même, RUSSINA affirme que le processus d'action de l'iode sur la laine est le même que celui du chlore. Nos essais de chlorage à fond, suivis d'essais de solubilisation et d'examen en lumière de WOOD ont montré que, si un début d'attaque semblable à celle due au chlore se produit sous l'action de l'iode, celle-ci n'est jamais très avancée à en juger par les examens microscopiques que nous avons effectués et qui ont révélé la non altération de la laine après traitement, alors que dans le cas du chlore et du brome on arrive à une désorganisation complète.

Les comptes rendus de dosages du chlore sont aussi dans ce cas. Nos essais ont montré que si l'on s'adresse à des laines assez peu chlorées et peu lavées après traitement, une quantité importante de chlore se retrouve à l'analyse, tandis que si les lavages ont été tels que l'acide chlorhydrique soit éliminé et que les amines halogénées ayant pu se former soient hydrolysées, la teneur en chlore devient très réduite et n'est plus vraisemblablement attribuable qu'aux substitutions dans les noyaux aromatiques.

Indépendamment de ces grands points, cette étude a permis de relever les faits suivants :

1° *L'affinité de la laine pour les halogènes*, particulièrement le chlore et le brome, est considérablement plus élevée que celle que l'on constate pour les oxydants : ozone et eau oxygénée.

2° *La teneur en soufre* baisse dans les laines halogénées suivant l'importance de l'action et, pour des traitements équimoléculaires, en halogènes, elle décroît du chlore à l'iode. Cette diminution est due à la charge que subit la laine, particulièrement dans les traitements à l'iode.

3° *Dans le cas de traitements très poussés, il existe une similitude d'action entre le chlore et le brome*; ces deux

halogènes entraînant une solubilisation considérable de la fibre (60 % environ, alors que dans un chlorage à 77 %, elle était de l'ordre de 40 %), le pouvoir rotatoire des lyses qui est sensiblement le même pour les deux en est une confirmation. *L'iode, par contre, ne modifie que très peu la laine.* Pour le chlore, KNECHT était arrivé au même résultat que nous, en ce qui concerne la solubilisation, mais en opérant dans des conditions tout à fait différentes (voir p. 35).

4° *L'hygroscopicité des laines halogénées* décroît du chlore à l'iode, tout en restant inférieure à celle de la laine non traitée. *Au contraire, le pouvoir mouillant, tout en décroissant du chlore à l'iode, se maintient toujours supérieur à celui de la laine non traitée.*

5° *Une oxydation du soufre* n'intervient pas dans l'augmentation de solubilité des laines chlorées. La quantité d'acide sulfurique qui reste fixée sur la fibre après quelques lavages est insignifiante.

6° *La coloration qui se développe sur la laine* au cours du chlorage passe par un maximum et décroît ensuite. Dans des traitements modérés, il semble que son apparition prématurée soit due à la présence d'oxydes de chlore.

7° *Parmi les produits connus* comme constituants de la laine, seuls le tryptophane et la tyrosine donnent des produits colorés par chlorage. Il semble que la coloration des laines chlorées puisse ainsi leur être attribuée. Toutefois, il faut noter que par évaporation des solutions d'acides simples chlorés, on obtient des produits devenant rapidement jaunes si l'on élève la température.

8° *L'action du chlore sur la laine* s'opère en surface lorsqu'elle en est à son début, et en profondeur dans la fibre, par la suite. La transition entre les deux formes d'action pourrait constituer une définition du début du *surchlorage*.

9° Dans un traitement prolongé au chlore, celui-ci est d'abord transformé très rapidement et dans une grande proportion en HCl puis, au fur et à mesure que l'attaque de la laine s'opère, la quantité de chlore n'ayant pas réagi s'élève très rapidement. La première partie du phénomène permet de supposer qu'il s'est produit une action oxydante.

10° Dans les traitements de chlorage assez importants, une quantité notable de composés oxydants subsiste très longtemps dans la fibre malgré de nombreux lavages. Ces composés oxydants ne sont qu'en partie des amines chlorées comme l'a proposé TROTMAN qui, en 1928, émit cette hypothèse que des chloramines sont formées, les unes passant en solution, les autres restant fixées sur la fibre. Il existe en outre des composés organiques oxydants dont, dans le cas de peroxydes, la formation pourrait s'expliquer par oxydation avec coupure des liaisons amidées de la kératine et oxydation ultérieure des produits formés.

11° Quant à la non formation de chloramines sous l'action de l'acide hypochloreux, avancée par TROTMAN à la même époque, nous estimons qu'elle est inexistante, les traitements poussés en hypochlorite de sodium eux-mêmes donnant naissance aux mêmes transformations que les solutions aqueuses de chlore (déviations polarimétriques des solutions, coloration, formation de composés aldéhydiques), d'ailleurs la formation d'amines chlorées par action du chlore en milieu neutre ou alcalin est une réaction classique de la chimie organique.

12° L'action prolongée du chlore n'entraîne pas une solubilisation totale de la fibre. La lyse obtenue agit d'une façon nette sur la lumière polarisée et dévie le plan de polarisation vers la gauche. Le pouvoir rotatoire spécifique de la solution de la partie soluble est d'environ :

$$[\alpha]_D^{20} = - 0.79.$$

13° Les solutions de chlorage ont un *pouvoir rotatoire* plus élevé que les hydrolysats alcalins de laine.

14° *L'action catalysante de la laine* dans la transformation du chlore en acide chlorhydrique est loin d'avoir l'importance qui lui a été attribuée par certains auteurs, comme on peut le constater en comparant les courbes de chlore introduit et de chlore n'ayant pas réagi, dans des actions prolongées.

15° *L'action hydrolytique* produite au cours du chlorage ne peut s'expliquer par la présence de HCl, et encore moins par celle de l'acide hypochloreux agissant en tant qu'acide, ainsi que l'a proposé VOM HOVE. Des traitements équimoléculaires à ceux du chlore, mais avec acide chlorhydrique, n'ont entraîné aucune solubilisation de la laine. Il faut admettre que, dans ce cas, l'action résulte de l'acide chlorhydrique naissant formé, qui agit sur les liaisons à azote trivalent pour les rompre.

16° L'action hydrolytique seule ne peut expliquer le phénomène de chlorage comme il a été prouvé *en chlorant les hydrolysats acides et alcalins de laine*, cette opération donnant ainsi naissance à des composés insolubles. En outre les laines traitées en solution acide ou alcaline donnent des spectres jaunes tandis que les laines halogénées ont une fluorescence violette sous l'action des rayons ultra violets.

17° *Les produits suivants ont été identifiés* dans les lyses provenant du chlorage : faible quantité d'aldéhydes, traces d'acide cyanhydrique, composés organiques oxydants pouvant être des peroxydes, chloramine simple, acides carboxylés en quantités importantes, chlorhydrate d'ammoniaque. La mise en liberté de HCl au cours de la concentration des lyses est une confirmation de la *présence d'amines chlorées*, qui a été envisagée depuis longtemps.

18° *La laine chlorée à 76 %* de chlore donne naissance par dissolution alcaline, à des aldéhydes, ce qui semble

montrer qu'elle contient des chloramines secondaires qui se dédoublent en aldéhydes en passant par l'imine, ce qui est une réaction classique de la chimie organique.

19° *Le résidu de laine chlorée* à refus donne bien aussi naissance à des aldéhydes par mise en solution alcaline. Ce résidu semble ainsi constitué en majeure partie de chloramines insolubles. Après séchage prolongé à l'air, la solubilité a disparu, ce phénomène résultant vraisemblablement d'un nouvel arrangement dans l'édifice moléculaire.

20° *Les produits de dédoublement de la kératine*, obtenus par action alcaline ou acide modérée, ne sont pas les amino-acides simples donnés habituellement comme constituants de la laine, ceux-ci par chlorage aqueux dans les mêmes conditions n'engendrent pas des produits insolubles comme c'est le cas pour le chlorage des hydrolysats acides ou alcalins de laines.

Au cours de ce travail, nous avons cherché à établir le processus possible de formation des composés dont nous avons relevé l'existence, et il ne nous échappe pas que le résumé de nos observations présente des points qui peuvent paraître contradictoires.

Dans un essai d'interprétation théorique, nous avons établi que, par chlorage, la rupture de la molécule kératine ne s'effectue pas suivant le processus de la réaction d'HOFMANN. Nous avons été conduits à penser que l'hydrolyse simple n'y entre que pour une faible part. La présence de composés organiques oxydants autres que les chloramines, ainsi que la différence d'action entre le chlore sec et le chlore aqueux nous portent plutôt à admettre que cette coupure se produit par oxydation et hydrolyse, avec oxydation ultérieure des produits libérés.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.	9
ABRÉVIATIONS BIBLIOGRAPHIQUES.	13

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE I

<i>Propriétés générales de la laine.</i>	17
--	----

CHAPITRE II

<i>Historique de l'action des halogènes sur la laine</i>	35
--	----

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE I

§ 1. — Matière première utilisée	47
§ 2. — Méthodes de dosages.	50
§ 3. — Conventions adoptées pour les essais.	57

CHAPITRE II

§ 1. — Traitement aux halogènes.	63
teneur en soufre.	64
teneur en azote.	65
§ 2. — Action des hyposels et des hypoacides.	66
§ 3. — Action de l'eau oxygénée et de l'ozone.	68
§ 4. — Comparaison entre les différents traitements	72
a) Partage des réactifs entre la laine et l'eau.	72
b) Modification de la teneur en soufre et azote.	72
c) Hygroscopicité et pouvoir mouillant.	75
§ 5. — Fixation du chlore sur la fibre.	79
§ 6. — Coloration des laines chlorées	88
§ 7. — Rôle du soufre dans le chlorage de la laine	91
§ 8. — Réaction du biuret	95
§ 9. — Essais d'hydrolyse de la laine	96

CHAPITRE III

	Pages
§ 1. — Chlorage à 76 %	101
§ 2. — Examens en lumière polarisée	106
a) Chlorage à fond.	107
b) Bromage à fond.	108
c) Chlorage à l'hypochlorite de sodium neutre.	109
§ 3. — Iodage à fond	110
§ 4. — Chlorage en deux fois et chlorage à chaud.	113
§ 5. — Dissolution de la laine par la potasse caustique.	114

CHAPITRE IV

Étude des solutions de chlorage à fond.

§ 1. — Caractérisation de la chloramine.	115
§ 2. — Caractérisation des aldéhydes.	118
§ 3. — Caractérisation de l'acide cyanhydrique.	120
§ 4. — Étude de l'extrait sec des solutions de chlorage.	121
§ 5. — Remarques sur la partie non dissoute de la laine au chlorage	123
§ 6. — Chlorage en solution aqueuse des constituants de la laine	124
§ 7. — Hypothèses sur l'action du chlore sur la laine	131
I. Coupure de la chaîne par oxydation ou déshydrogénéation.	133
1 ^o Différence d'action entre le chlore aqueux et l'eau oxygénée	137
2 ^o Différence d'action entre le chlore sec et le chlore aqueux.	138
II. Oxydation ultérieure des produits de dédoublement	140

CHAPITRE V

§ 1. — Dosage des acides organiques dans les lyses de chlorage.	145
§ 2. — Examen de la fluorescence des laines halogénées et des constituants de la laine.	149
§ 3. — Surchlorage	155
§ 4. — Diagrammes aux rayons X et brillant de la laine.	161
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS GÉNÉRALES	165

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

ÉTUDE DE L'EAU DE CHLORE ET DE SES PROPRIÉTÉS OXYDANTES

VU ET PROPOSÉ :

Nancy, le 18 janvier 1935,

Le Président de Thèse,

A. TRAVERS.

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 22 janvier 1935.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

R. CORNUBERT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 23 janvier 1935.

Le Recteur de l'Académie,

L. BRUNTZ,

Président du Conseil de l'Université.
